

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Claude STEIN

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

**Préparation de nouveaux composés d'insertion
des métaux alcalins dans le graphite**

Leur utilisation comme catalyseurs de polymérisation

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 13 Juillet 1965
devant la Commission d'Examen**

MM. M. PRETTRE

Président

M. LETORT

Ch. EYRAUD

A. GUYOT

J. GOLÉ

}
Examineurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de DOCTEUR ès-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Claude STEIN

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

**Préparation de nouveaux composés d'insertion
des métaux alcalins dans le graphite**

Leur utilisation comme catalyseurs de polymérisation

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 13 Juillet 1965
devant la Commission d'Examen**

MM. M. PRETTRE

Président

M. LETORT

Ch. EYRAUD

A. GUYOT

J. GOLÉ

}
Examineurs



UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
Henry EYRAUD, DEJARDIN, VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
JANIN	Physique Générale
FLANDRIN	Géologie Appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARRAZIN	Physique Nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique

Professeurs (suite)

BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique

Maîtres de Conférences (suite)

DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0025

A mes Parents

A ma Femme

A Bruno et Sylvie

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon cher Maître, Monsieur Jean GOLE, Maître de Conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées, ma profonde gratitude pour les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de mes recherches.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur PRETTRE, Correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département de Chimie à l'INSA, pour avoir bien voulu accepter de présider mon jury et pour l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

Mes remerciements vont aussi aux membres de mon jury, Monsieur le Professeur Charles EYRAUD et Monsieur Alain GUYOT, Maître de Recherches au C.N.R.S. A ce dernier ainsi qu'à Monsieur Lucien BONNETAIN, Maître de Conférences à l'INSA, je tiens à exprimer ma vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'ils m'ont prodigués à maintes reprises.

Je tiens à adresser mes remerciements au Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France pour l'aide matérielle sans laquelle ce travail n'aurait pu être réalisé, et tout particulièrement à Monsieur le Professeur Maurice LETORT, Directeur Général Scientifique du CERCHAR, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me manifester et pour avoir, lui aussi, bien voulu examiner mon travail.

Enfin je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire qui ont su créer un climat de sympathie et d'étroite collaboration.

Une troisième partie a été consacrée à l'étude cinétique de la polymérisation du styrène, amorcée par le composé $C_{32}K$. Nous avons pu établir que la vitesse de polymérisation obéit à la loi $V_p = k (I) (M)^{3/2}$, où (I) est la concentration en $C_{32}K$, (M) celle du monomère.

Dans une quatrième partie, nous avons utilisé ces différents promoteurs pour polymériser l'isoprène et le butadiène. Si l'étude structurale infrarouge des polymères préparés a permis de constater l'absence de stéréospécificité, il apparaît néanmoins que les composés d'insertion favorisent nettement les enchaînements 1-2 et 1-4 trans pour le butadiène, 1-2 et 3-4 pour l'isoprène.

Enfin, une dernière partie de ce travail a été consacrée à la discussion des résultats expérimentaux et à leur comparaison avec ceux que l'on obtient avec les métaux alcalins et leurs dérivés alkylés. Cette comparaison a permis de proposer un mécanisme de polymérisation hétérogène.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DES COMPOSES D'INSERTION
DES METAUX ALCALINS DANS LE GRAPHITE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'action des métaux alcalins sur le graphite a été étudiée pour la première fois par FREDENHAGEN et CADENBACH en 1926 (1). Ces chercheurs ont montré que le potassium, le rubidium et le césium réagissent vivement, à l'état fondu ou de vapeur, sur le graphite, pour donner des composés pyrophoriques de formules C_8Me ou $C_{16}Me$ suivant qu'ils sont bruns ou bleus. FREDENHAGEN et SUCK (2) ont par la suite confirmé ces résultats à l'aide de techniques améliorées.

Les premiers travaux sur la structure de ces composés sont dus à SCHLEEDE et WELLMANN (3) qui ont montré par diffraction X, qu'il s'agissait d'une insertion des atomes métalliques entre les plans graphitiques.

RUDORFF et SCHULTZE (4) puis HEROLD (5) ont repris et corrigé les travaux de SCHLEEDE et WELLMANN et ont établi que l'insertion se faisait par étapes correspondant aux formules C_8Me , $C_{24}Me$, $C_{36}Me$, $C_{48}Me$ et $C_{60}Me$.

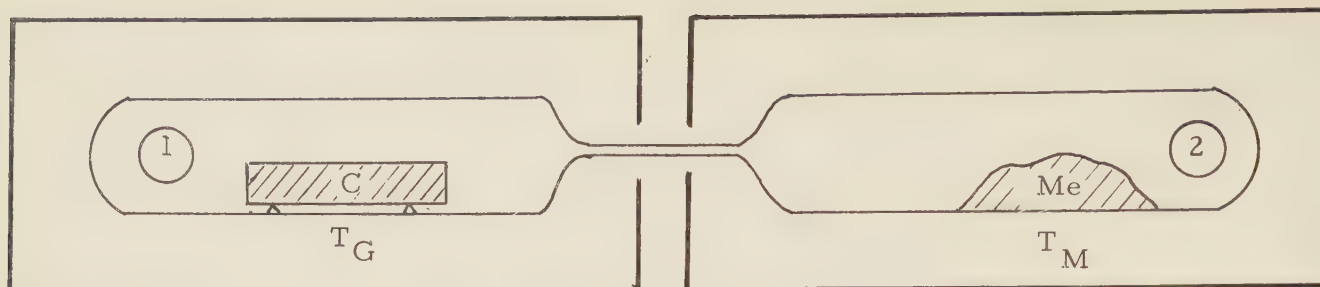


Fig.1- Appareillage pour l'insertion à haute température.

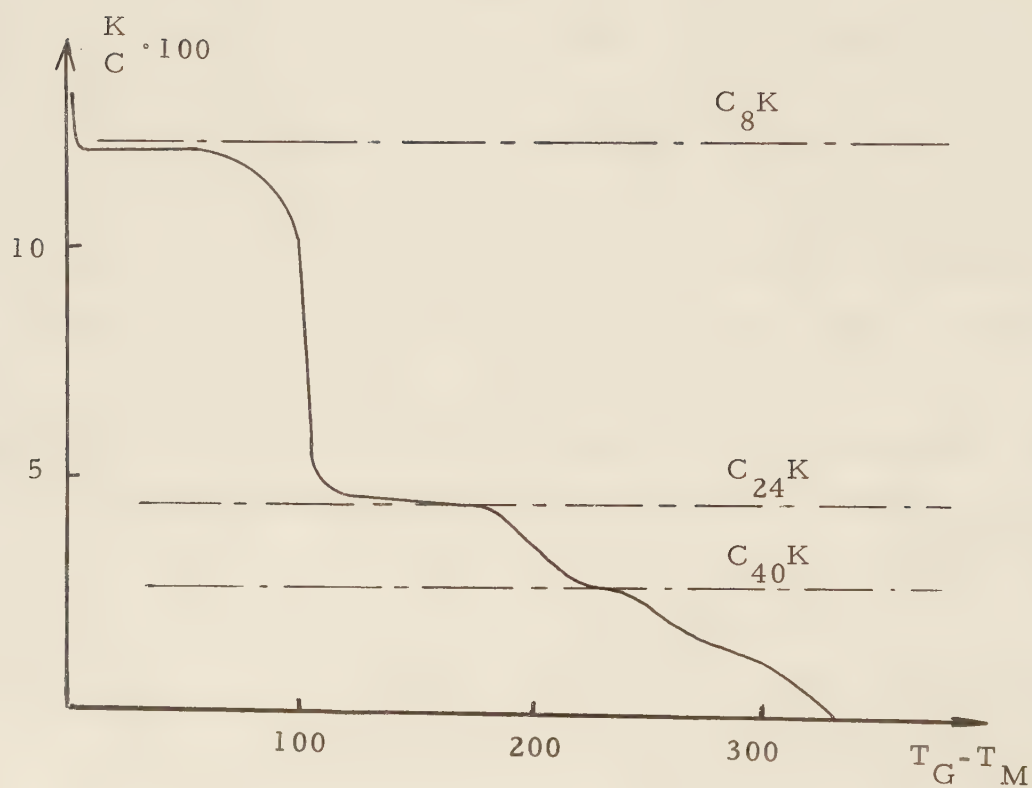


Fig.2- Diagramme isobare de l'insertion du potassium dans le graphite. (Hérol)

I°) PREPARATION DES COMPOSES C_nK , C_nRb , C_nCs

La méthode la plus simple consiste à faire agir directement, sous vide, le graphite sur un excès de métal fondu. On obtient ainsi le composé le plus riche en métal, C_8Me . L'excès est éliminé par distillation. Une distillation plus poussée provoque le départ du métal fixé et permet de préparer les composés les plus pauvres.

Cependant l'existence des différentes étapes de l'insertion n'apparaît nettement qu'en opérant dans des conditions bien définies, exposées ci-après (5).

La partie 1 du tube représenté sur la figure 1 est maintenue à une température T_G et contient le graphite. La partie 2 contenant le métal est maintenue à une température T_M , inférieure à T_G pour éviter que le métal ne se condense en 1. T_M étant constante, la pression régnant dans le tube est constante et égale à la pression de vapeur du métal. En faisant varier T_G , on peut tracer le diagramme isobare de la réaction.

HEROLD (6) met ainsi nettement en évidence trois étapes d'insertion qui correspondent à C_8K , $C_{24}K$ et $C_{40}K$ (Figure 2).

Une autre méthode dite "isotherme" consiste à maintenir le graphite à une température constante et à faire varier celle du métal. On étudie ainsi la variation de la composition des produits d'insertion en fonction de la pression de vapeur de l'alcalin.

Signalons enfin que PODALL (7) a préparé C_8K en quantité importante par action directe du potassium sur le graphite chauffé à $250^\circ C$ et agité violemment en atmosphère d'azote.

II°) COMPOSES DU LITHIUM

Les seuls travaux effectués jusqu'à présent sont dus à HEROLD (5). Ils n'ont pas permis d'isoler de produit d'insertion pur. Outre le carbure C_2Li , l'action du lithium sur le graphite à $500^\circ C$ donne un composé jaune de formule C_4Li . Son hydrolyse provoque un dégagement d'acétylène et d'hydrogène. Par conséquent, si un composé d'insertion s'est formé, il est souillé de carbure métallique. D'ailleurs aucun diagramme de diffraction X n'a été établi.

III°) COMPOSES DU SODIUM

FREDENHAGEN et CADENBACH (1) avaient obtenu, toujours dans les mêmes conditions que pour C_8K , un composé C_8Na avec le noir de carbone. Le graphite naturel par contre ne subissait aucune altération.

HEROLD (5) réussit à insérer un mélange Na - Cs dans le rapport 1/8.

ASHER et WILSON (8) ont été les premiers à préparer un composé défini de formule $C_{64}Na$, en confirmant la structure d'insertion par diffraction X. Leur méthode consiste à faire réagir le graphite sur le sodium à $400^\circ C$, sous hélium ou sous vide.

Même si, dans des conditions identiques, DZURUS, HENNIG et MONTET (10) n'ont pas constaté de réaction, les travaux les plus récents de RECHT et WOLTEN (11) ont confirmé les résultats de ASHER et WILSON.

IV°) CONSIDERATIONS STRUCTURALES

1°) Le graphite (14)

C'est un empilement de feuillets plans, chaque feuillet étant constitué par des hexagones réguliers de $1,42 \text{ \AA}$ de côté, dont les atomes forment les sommets. Ces feuillets sont distants de $3,35 \text{ \AA}$ et décalés les uns par rapport aux autres de telle façon que la projection d'un carbone d'un plan A tombe au centre d'un hexagone du plan supérieur (ou inférieur) B. (Figures 3a et 3b). L'empilement est donc de la forme ABABAB, du moins dans le graphite naturel (forme α). Les liaisons entre feuillets sont du type Van der Waals, d'où le clivage facile du graphite. Les liaisons dans un même plan ne font intervenir que trois électrons par atome de carbone. Les électrons non liés créent des orbitales π

2°) Les composés C_8Me

Mis au contact du graphite, les atomes de métal se glissent entre les plans. La distance de ceux-ci passe de $3,35 \text{ \AA}$ à $5,34 \text{ \AA}$ pour le potassium, $5,7 \text{ \AA}$ pour Rb et Cs. Le peuplement complet d'une couche conduit à une disposition régulière (figure 3c).

De plus, RUDORFF et SCHULTZE ont montré (4) que, dans le cas de C_8K où tous les espaces sont occupés, les plans graphitiques subissent un glissement et se superposent exactement, d'où un empilement AAAA.

La répartition des atomes alcalins dans C_8K a été dénommée "Structure octale" par WOLTEN (12).

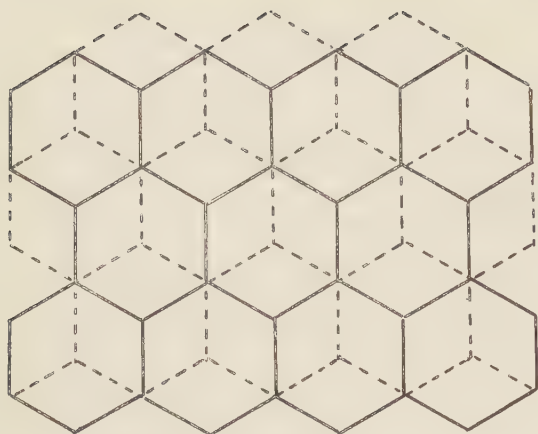


Fig. 3-a

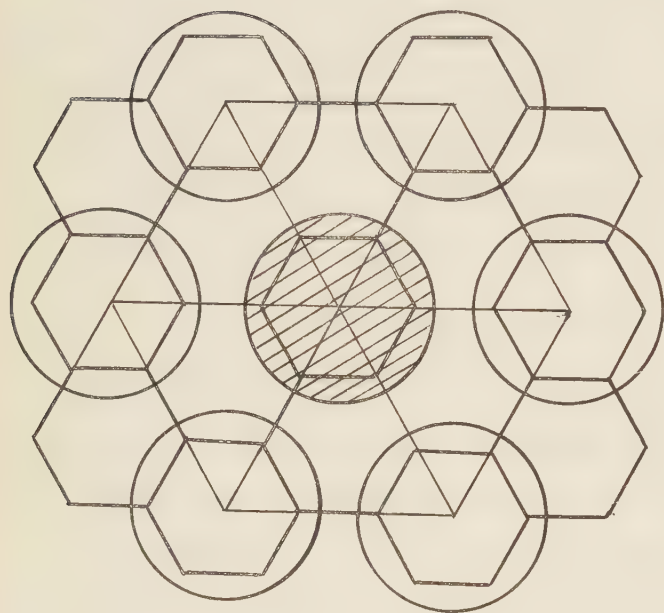


Fig. 3-c

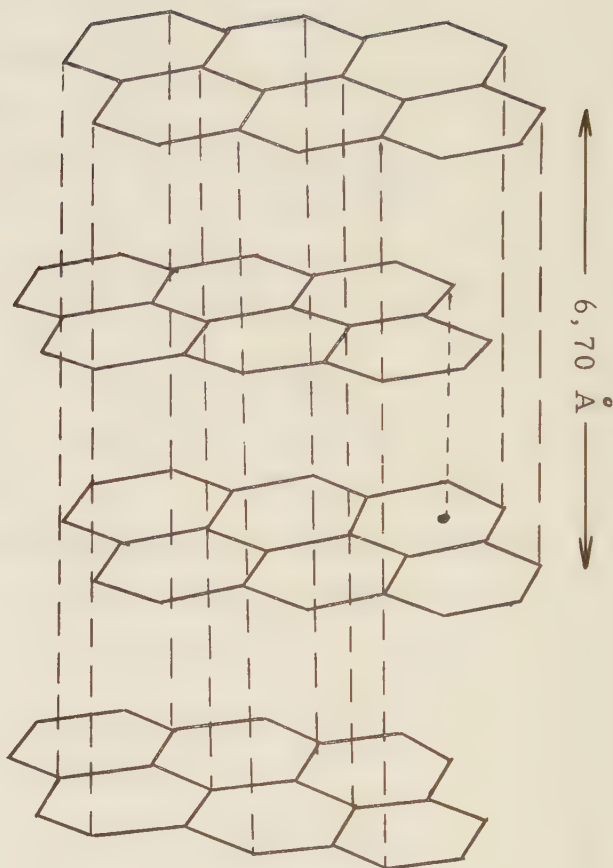


Fig. 3-b

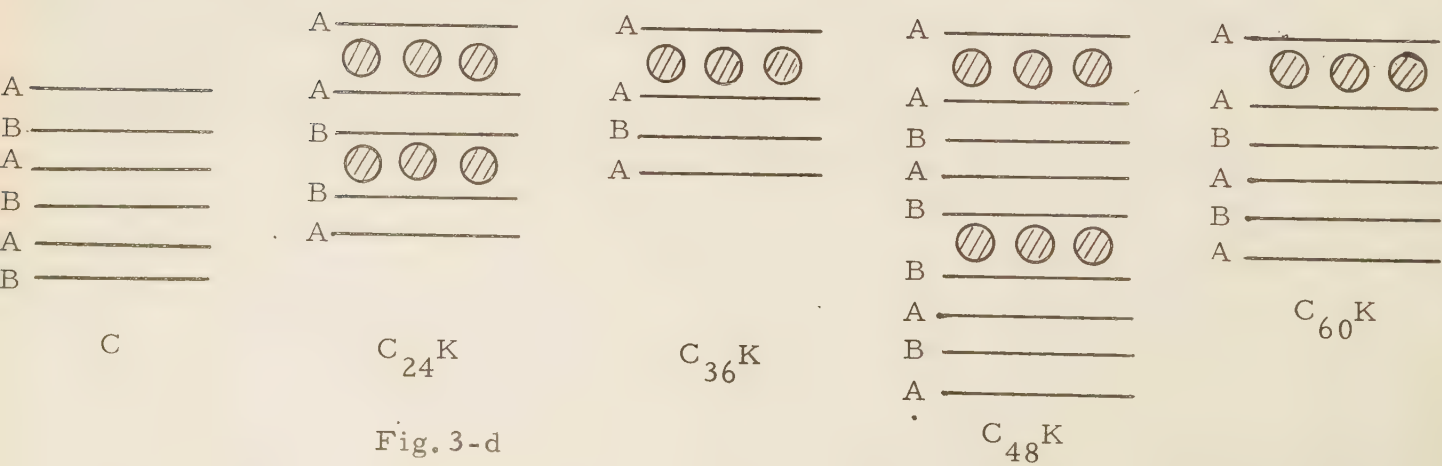


Fig. 3-d

3°) Les composés plus pauvres

Il s'agit de composés $C_{24}K$, $C_{36}K$, $C_{48}K$ et $C_{60}K$.
Selon RUDORFF et HEROLD, le composé $C_{16}K$ préparé par FREDENHAGEN et SUCK n'est en réalité qu'un mélange des deux phases C_8K et $C_{24}K$. Toutes les phases définies sont caractérisées par un indice multiple de 12 : 24, 36, 48, 60.

Pour $C_{24}K$, l'étude aux rayons X montre que :

a) un plan sur deux seulement est peuplé par des atomes métalliques. Chaque couche peuplée ne contient donc plus qu'un atome de métal pour douze de carbone. C'est la structure "duodécimale" (12), déduite de la structure octale en enlevant un atome de métal par hexagone métallique. (Figure 3c)

b) les plans graphitiques entourant une couche métallique sont superposés, donc d'empilement AA. Par contre les couches vides sont d'empilement AB.

Ce qui précède est valable pour les autres phases. Pour C_{36} , C_{48} et $C_{60}K$, le peuplement affectera respectivement $1/3$, $1/4$, $1/5$ des plans. (Figure 3d)

4°) Composés du sodium

Les études cristallographiques faites par ASHER et WILSON (8) sur $C_{64}Na$ semblent établir que la structure "duodécimale" des composés pauvres n'est pas un cas général. Ces auteurs ont prouvé que dans $C_{64}Na$ un espace sur huit est occupé, donc suivant la structure "octale".

CHAPITRE II

NOUVELLE METHODE DE PREPARATION DES COMPOSES D'INSERTION DES METAUX ALCALINS DANS LE GRAPHITE

1°) PRINCIPE

Les hydrocarbures aromatiques et surtout les polynucléaires ont la propriété de fixer, en milieu polaire, les métaux alcalins, en formant des ions radicaux solubles et colorés (13) (15).

Par exemple, le naphthalène fixe un atome de sodium selon le schéma :



Plusieurs auteurs (16) (17) ont étudié, par potentiométrie, les forces relatives de ces ions-radicaux afin de pouvoir classer les hydrocarbures correspondants par ordre d'affinité électronique.

Le tableau I reproduit les résultats obtenus (17) ; E représente le potentiel de réduction correspondant à la formation des mono-anions.

TABLEAU I

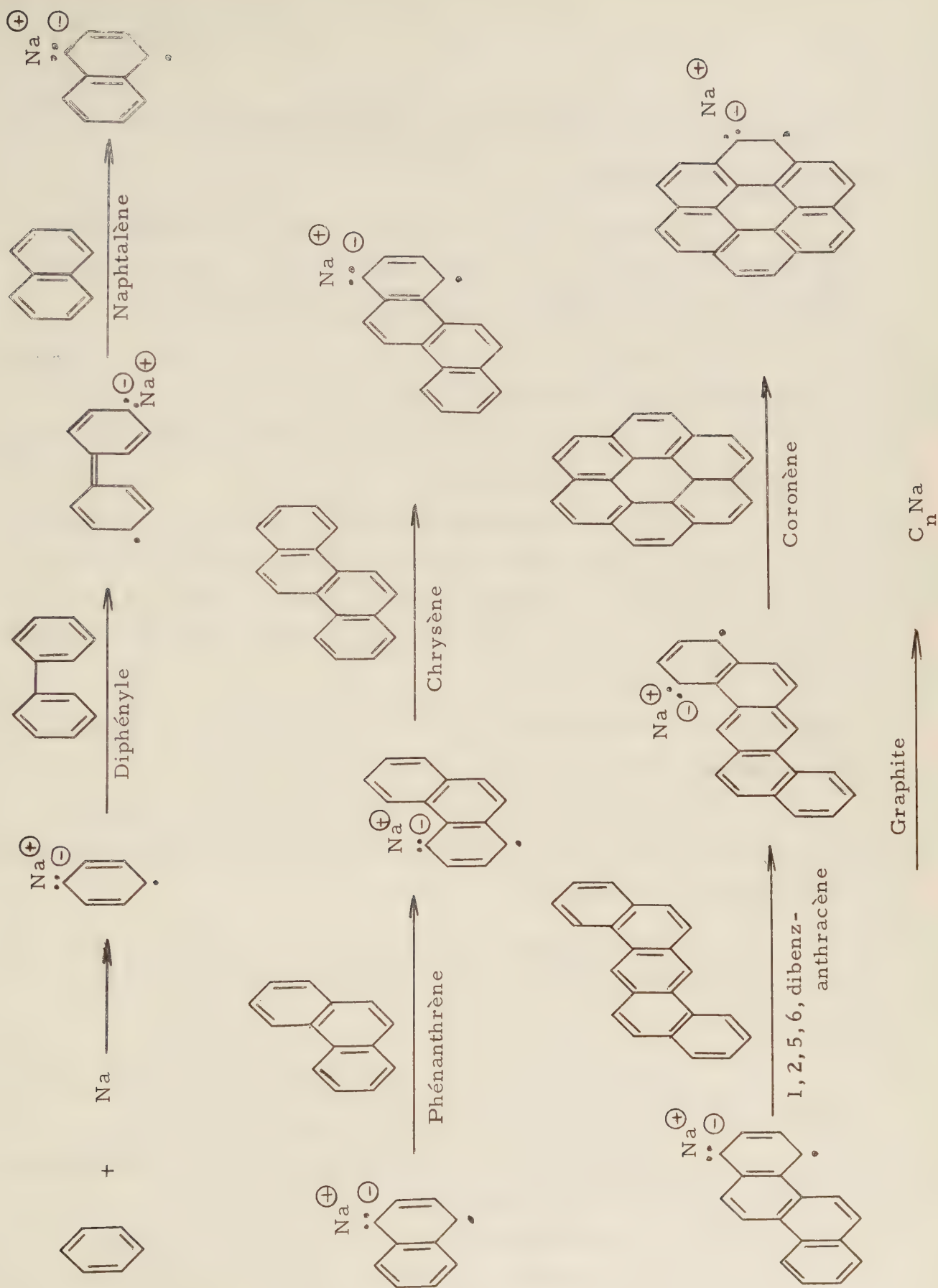
HYDROCARBURE	$E_{\text{volt.}}$
Biphényle	0
Naphtalène	0,09
Phénanthrène	0,17
Chrysène	0,38
Pyrène	0,60
1, 2, 5, 6 Dibenzanthracène	0,69
Coronène	0,70
Perylène	1,12
Tétracène	1,28

D'après ces résultats, l'affinité électronique des hydrocarbures croît nettement avec le nombre de noyaux aromatiques donc, avec la possibilité de mésomérie dans l'ion radical. Or cette possibilité de mésomérie est maximale dans le cas du graphite.

La mise en présence du graphite et d'un hydrocarbure métallé devrait donc théoriquement entraîner le transfert du métal de l'hydrocarbure sur le graphite, suivant le schéma de la figure 4.

Expérimentalement il nous a été facile de constater que si l'on immerge du graphite dans une solution de naphtalène-métal dans le tétrahydrofuranne (THF), il se produit une réaction nettement exothermique, accompagnée d'un gonflement important du graphite. Ce gonflement est caractéristique du phénomène d'insertion.

Figure 4



II°) PREPARATION DE L'AGENT DE METALLATION

Conditions expérimentales

Les carbanions formés étant détruits instantanément par l'oxygène et l'humidité, il est indispensable d'opérer sous atmosphère inerte pure et sèche et dans des solvants polaires anhydres :

- l'azote est désoxygéné par passage sur du cuivre chauffé au rouge puis, séché sur KOH et CaCl_2 .
- les hydrocarbures aromatiques sont préalablement séchés sous vide et conservés à l'abri de l'air.
- le solvant utilisé est le tétrahydrofuranne. Il est généralement desséché par bidistillation sur fil de sodium. Nous avons préféré le distiller deux fois sur naphtalène-sodium, puis le conserver sur fil de sodium, à l'abri de l'air. Le THF ainsi distillé titre moins de 15 ppm en eau (méthode de Karl Fischer).

Remarque - Il est évident que d'autres solvants peuvent convenir : diméthylformamide, éther éthylique.

- Le métal alcalin est débarrassé de la couche d'oxyde et conservé dans l'hexane sec. Il est ajouté, sous forme de petites rondelles, à la solution d'hydrocarbure.

La coloration due à la formation du carbanion apparaît presque aussitôt : elle est verte dans le cas du naphtalène, du phénanthrène et de l'acénaphène, bleue dans celui du diphényle.

Après trois à quatre heures environ, tout le métal a réagi.

Exemple : solution molaire de naphtalène-sodium :

- on fait agir à 25°C , en atmosphère inerte et sous agitation :
100 cm³ de tétrahydrofuranne (H_2O) < 15 ppm,
12,8 g de naphtalène,
2,3 g de sodium.

III°) ACTION DU COMPLEXE METALLIQUE SUR LE GRAPHITE

Comme nous l'avons signalé précédemment cette action est caractérisée par :

- un dégagement de chaleur,
- un gonflement spectaculaire pouvant être suivi de la désagrégation totale du graphite.

En vue de déterminer la constitution chimique des composés formés, nous avons procédé aux opérations successives suivantes :

1) Mise en contact

- a) Un poids connu de graphite (400 - 1000 mg), séché préalablement sous vide à 100° pendant douze heures, est introduit dans un erlenmeyer de 25 cm^3 . Après avoir été soigneusement purgé à l'azote sec, cet erlenmeyer est bouché hermétiquement à l'aide d'une capsule en caoutchouc.
- b) On injecte alors à travers cette capsule un excès de complexe métallé à l'aide d'une seringue. Cet excès correspond à environ deux fois la quantité théorique de complexe nécessaire à la formation de C_8Me .
- c) On laisse réagir pendant trente à quarante heures à température ambiante.

2) Lavages

Après réaction, on introduit l'erlenmeyer dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote sec.

Le complexe métallé qui n'a pas réagi, est éliminé par lavages répétés au tétrahydrofuranne jusqu'au moment où le solvant surnageant le composé graphitique reste incolore.

3) Hydrolyse et dosages

Les lavages étant effectués, on verse le composé graphitique dans l'eau. Il se produit un violent dégagement gazeux qui s'est révélé être de l'hydrogène pur, dépourvu d'acétylène : en effet, le barbotage de ce gaz dans une solution cuivrique ammoniacale ne provoque aucun précipité d'acétylure. L'hydrolyse est complétée par reflux prolongé à 100°C.

L'hydroxyde alcalin formé est dosé par une solution décimale d'acide chlorhydrique en présence de phénolphthaléine.

Les résultats trouvés permettent de déterminer le nombre d'atomes de carbone associés à un atome de métal.

4) Résultats

Les expériences ci-dessus ont été réalisées pour différents graphites :

- graphite naturel de Madagascar (taux de cendres 4,5 %) se présentant sous forme de paillettes d'environ 1 à 2 mm de diamètre.
- graphite naturel de Ceylan (taux de cendres 2 %) qui, se présentant en grosses loupes, a été préalablement broyé finement.

Tous les métaux alcalins ont été insérés.

Les résultats de ces expériences sont rassemblés dans les Tableaux II, où nous désignons par n l'indice correspondant à $C_n M_e$.

Ces résultats ont été obtenus par dosages de composés issus de l'action du graphite sur des quantités variables de complexes de différents hydrocarbures avec Li, Na et K. Il semble donc que l'hydrocarbure utilisé n'ait pas d'influence sur le stade final de l'insertion, pas plus que la quantité de complexe métallé, une fois que celui-ci est en excès.

TABLEAU II a

GRAPHITE DE CEYLAN

INSERTION de Li, Na et K

HYDROCARBURE : NAPHTALENE

Poids des échantillons de graphite : 500 mg

$\text{Li}, \frac{M}{2}$ cm ³	HCl N/10 cm ³	n	Na, $\frac{M}{2}$ cm ³	HCl N/10 cm ³	n	K, $\frac{M}{2}$ cm ³	HCl N/10 cm ³	n
5	25,4	16,4	5	13,45	31,0	5	16,2	25,8
6	25,0	16,7	5	12,90	32,3	5	17,8	23,5
6	22,5	18,5	7	14,50	28,9	6	14,5	29,8
7	21,0	19,8	8	12,80	32,6	7	17,0	24,5
7	23,75	17,5				8	17,3	24,1
8	23,9	17,4				10	17,5	23,8
8	23,0	18						

TABLEAU II - b

GRAPHITE DE MADAGASCAR

INSERTION DU POTASSIUM ET DU LITHIUM

ECHANTILLONS DE GRAPHITE : 400 mg

Graphite + Naphtalène - potassium			Graphite + Phénanthrène - potassium		
$K^{\oplus}, N$ cm^3	HCl, N/10 cm^3	n	$K^{\oplus}, N$ cm^3	HCl, N/10 cm^3	n
6	10,75	31,2	8	11,0	30,3
6	10,0	33,3	8	10,75	31
10	10,25	32,6	8	10,2	32,7
8	10,0	30	8	10,0	33,3
8	11,1	33,3	8	11,1	30
8	10,0	33,3	8	10,1	33
Graphite + Diphényle - Lithium			Graphite + Naphtalène - Lithium		
$Li^{\oplus}, N$ cm^3	HCl, N/10 cm^3	n	$Li^{\oplus}, N$ cm^3	HCl, N/10 cm^3	n
8	8,2	40,5	4	7,8	42,5
8	7,90	42	4	8	41,5
8	8,0	41,5	4	8,50	39,5
6	7,8	42,5	8	8,35	40,0
6	7,4	45	8	8,25	40,5
10	7,8	42,5	8	8,1	40,1
10	7,8	42,5	6	7,65	43,5

TABLEAU III

GRAPHITE DE MADAGASCAR

INSERTION DU SODIUM

Poids des échantillons de graphite : 1 g

Hydrocarbure : Naphtalène

Na [⊕] N	10	10	12	12	15	15
HCl N/10	7,1	6,9	7,05	6,7	6,6	7,1
n	117	121	118,5	126	126	117

TABLEAU II d

Métal	Madagascar	Couleur	Ceylan	Couleur
Cs	Cs C ₃₁ $\bar{+} 2$	Bleu		
Rb	Rb C ₃₂ $\bar{+} 2$	Bleu		
K	K C ₃₁ $\bar{+} 2$	Bleu	K C _{24,5} $\bar{+} 1$	Bleu acier
Na	Na C ₁₂₁ $\bar{+} 5$	Bleu Noir	Na C _{30,5} $\bar{+} 1,5$	Bleu
Li	Li C ₄₃ $\bar{+} 3$	Bleu vert	Li C _{17,5} $\bar{+} 1,5$	Jaune doré

5) Discussions des résultats

a) Pureté des métaux

L'existence des composés d'insertion du lithium et du sodium a été maintes fois contestée, vue l'énergie mise en jeu lors de leur formation (10). Par contre, il est bien connu que des mélanges Cs - Na s'insèrent (5) ; de même, l'électrolyse du mélange fondu LiCl, KCl semble permettre l'insertion du lithium (5).

Nous avons donc cru bon de vérifier par spectrométrie de flamme que la teneur en potassium et en sodium du lithium utilisé était inférieure à 10 ppm. Ceci permet d'affirmer que le lithium pur est bien capable de s'insérer dans le graphite.

b) Comportement du solvant et de l'hydrocarbure

RUDORFF, SCHULTZE et RUBISCH (18) ont montré que par action de solutions de métaux alcalins dans NH_3 liquide sur le graphite, il se forme des composés d'insertion de formule $\text{C}_n\text{Me}(\text{NH}_3)_2$. L'ammoniac pénètre donc entre les couches graphitiques.

Pour cette raison, nous avons vérifié par chromatographie en phase gazeuse que ni les molécules d'hydrocarbure ni le THF ne pénètrent entre les feuillets du graphite.

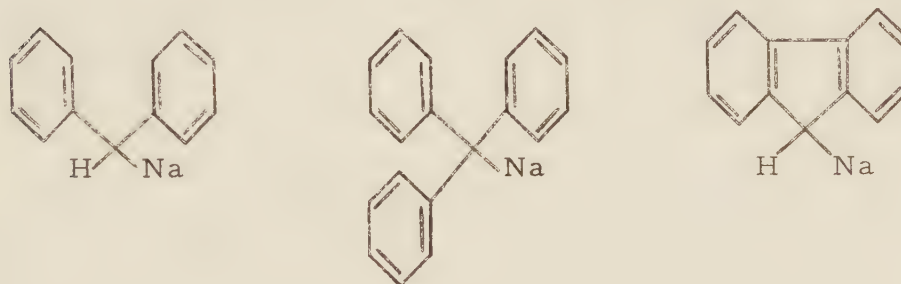
- Un gramme de C_{32}K a été débarrassé de l'excès de naphthalène-potassium par lavage au THF. Plusieurs lavages au benzène sec ont ensuite contribué à éliminer le THF. Un premier chromatogramme a permis de constater alors l'absence de THF et de naphthalène dans le benzène recouvrant le graphite (environ 15 cm^3).

- Après l'hydrolyse de C_{32}K par 2 cm^3 de CH_3OH au sein du benzène, un deuxième chromatogramme du benzène a permis de se rendre compte de l'absence des pics du THF et du naphthalène.

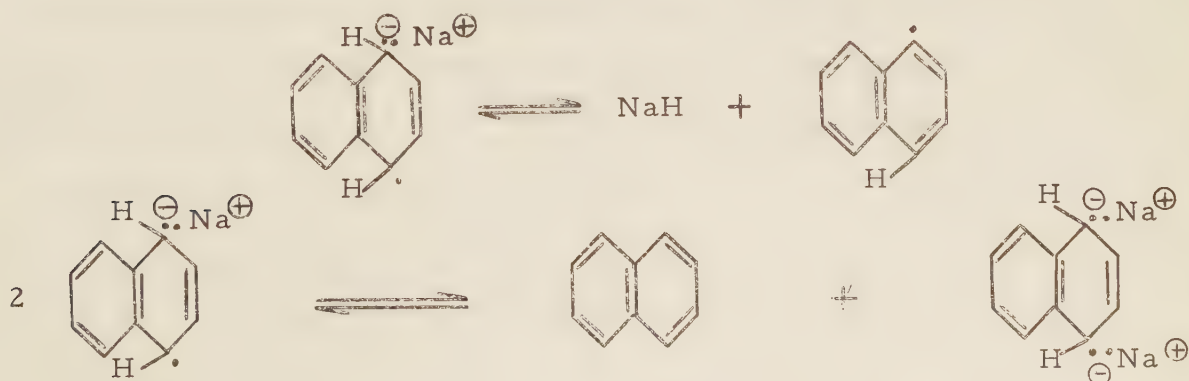
- Il s'agirait donc d'une insertion pure et simple du métal, insertion que nous prouverons par la suite (cf. chapitre III).

c) Influence de la nature de l'hydrocarbure

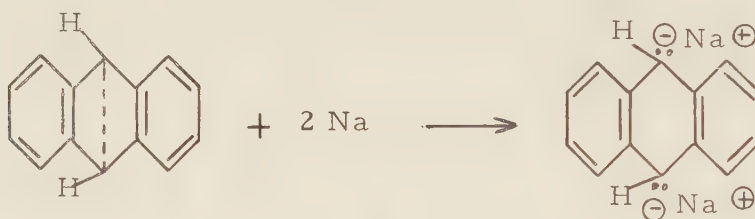
Nous avons essayé d'appliquer notre nouvelle méthode de préparation aux hydrocarbures métallés par substitution (diphénylméthane, triphénylméthane et fluorène sodés). Le résultat a été négatif dans ce sens qu'aucune insertion ne s'est produite. Il semble donc que le transfert du métal sur le graphite ne puisse se faire qu'à partir d'un composé d'addition.



De plus l'existence de l'ion radical peut jouer un rôle considérable. En effet, des études récentes (19) (20) ont montré que le naphthalène-sodium subit lors de son vieillissement une évolution importante, caractérisée par la transformation de l'ion-radical en radical naphtyle ou en di-ion non radicalaire :



Or les essais de transfert de l'alcalin sur le graphite à partir d'une solution vieillie se sont soldés par un échec. Il est donc fort probable que la réalisation de l'insertion implique que l'on utilise un composé du type ion-radical. Cette hypothèse est encore renforcée si l'on tient compte de l'inefficacité de l'anthracène lors de l'application à notre méthode : cet hydrocarbure a en effet une forte tendance à former des di-ions avec les métaux alcalins.



6) Expériences complémentaires

En ce qui concerne les graphites artificiels et les noirs de carbone, nous n'avons fait que des expériences qualitatives. Tous les noirs subissent l'insertion, en quintuplant parfois de volume apparent, pour donner des produits extrêmement pyrophoriques.

L'insertion a lieu aussi dans les pyrographites en provoquant un éclatement spectaculaire des feuillets.

IV°) PROGRESSION DE L'INSERTION AU COURS DU TEMPS

Du point de vue qualitatif, on constate que le graphite gonfle très rapidement dès qu'il est plongé dans une solution d'hydrocarbure-métal. Par la suite ce gonflement se fait beaucoup plus lentement.

Il était intéressant, pour cette raison, de suivre la variation de la quantité de métal inséré en fonction du temps.

1) Principe

Plusieurs échantillons de même poids de graphite sont mis au contact d'une solution normale de naphthalène-potassium, de naphthalène-lithium ou de diphényle-lithium dans le THF.

Après des temps de contacts variables, les composés formés sont rapidement débarrassés de l'excès d'agent de métallation, lavés au THF puis hydrolysés et dosés par HCl(N/10).

Remarque - HEROLD (5) signale que l'hydrolyse simple par l'eau n'est pas tout à fait complète, et conseille la calcination des composés à 700°C et le dosage sous forme de carbonates alcalins. Dans notre cas, nous nous sommes néanmoins contenté de l'hydrolyse aqueuse à 100°C.

2) Résultats (Tableau III)

Nous désignons par :

- V le volume d'HCl N/10 nécessaire à la neutralisation,
- n l'indice correspondant à C_n Me .

Poids des échantillons de graphite de Madagascar : 400 mg

$$n = \frac{0,4}{12} \times \frac{10^4}{V} \qquad n = \frac{333}{V}$$

3) Conclusions

Les courbes des figures 5 a-b-c- tracées à l'aide de ces résultats montrent que l'insertion est très rapide au début pour tendre ensuite très lentement vers des composés limites correspondant aux formules du tableau II-d.

TABLEAU III

C + napht [⊖] K [⊕]				C + napht [⊖] Li [⊕]			C + Diphényle [⊖] Li [⊕]		
	t _h	V	n	t _h	V	n	t _h	V	n
1	0 ³⁰	7,3	45,6	0 ¹⁵	4,25	78,2	0 ¹⁵	3,2	104
2	1 ³⁰	8,1	41	0 ³⁰	4,25	74	0 ³⁰	4,25	78,6
3	5	9	37	1	5,0	66,5	0 ⁴⁵	4,9	68
4	10	9,25	36	2	5,4	61,5	1 ¹⁵	5,3	63
5	16	9,6	34,7	5 ³⁰	6,0	55,5	1 ⁴⁵	6,1	54,5
6	24	9,3		7 ³⁰	6,2	53,6	3 ³⁰	7	47,5
7	30	9,8	34	17	6,7	49,6	7	7,2	46,2
8				24	6,9	48,1	17	7,4	45
9				29	7	47,5	20	7,4	45
10				35 ³⁰	7,4	45	21	7,5	44,5
11				48	7,7	43,25	39	8,0	41,5

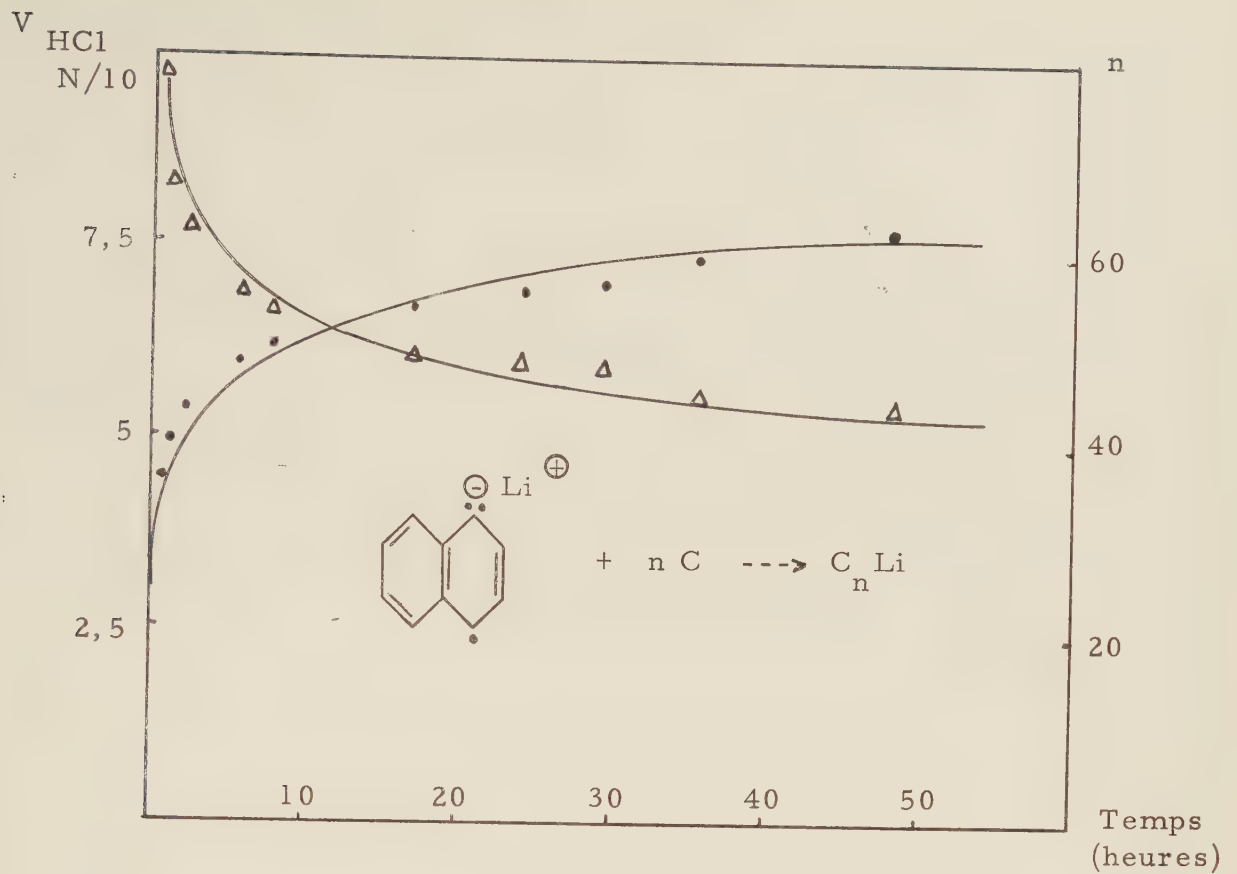


Fig. 5-a Insertion de Li dans $\text{C}_{\text{Madagascar}}$

• $V = f(t)$ Δ $n = f(t)$

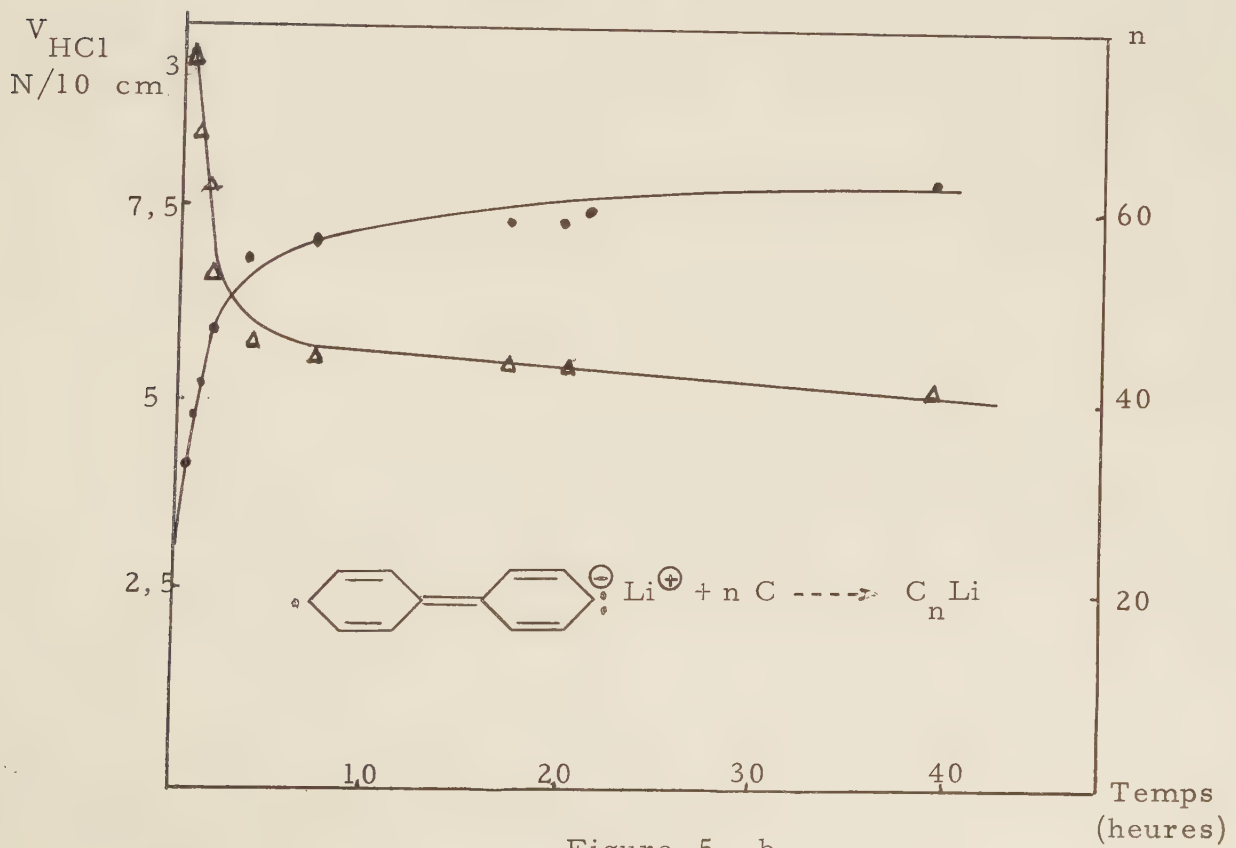


Figure 5 - b

Il est vraisemblable en effet, que dès que les premiers atomes de métal ont pénétré entre les plans graphitiques, ceux-ci sont entièrement écartés. Les autres atomes peuvent alors s'insérer facilement mais en désordre. Le temps nécessaire à l'arrangement idéal (figure 3 c) qui se fait à l'intérieur des espaces peuplés par suite de la répulsion mutuelle des atomes métalliques, peut expliquer la lenteur avec laquelle s'insèrent les derniers atomes.

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES

D'INSERTION PREPARES

Cette étude était indispensable pour pouvoir affirmer que les produits préparés étaient bien des composés d'insertion. Nous l'avons entreprise dans un but de vérification plutôt qualitative que quantitative. En effet, l'établissement intégral des structures de ces composés représente un travail très long de radiocristallographie pure, qui ne saurait entrer dans le domaine d'études d'un laboratoire de chimie macromoléculaire.

Nous tenons à remercier Messieurs les Professeurs PEYRON et COHEN-ADAD qui ont mis aimablement leurs appareils de diffraction à notre disposition.

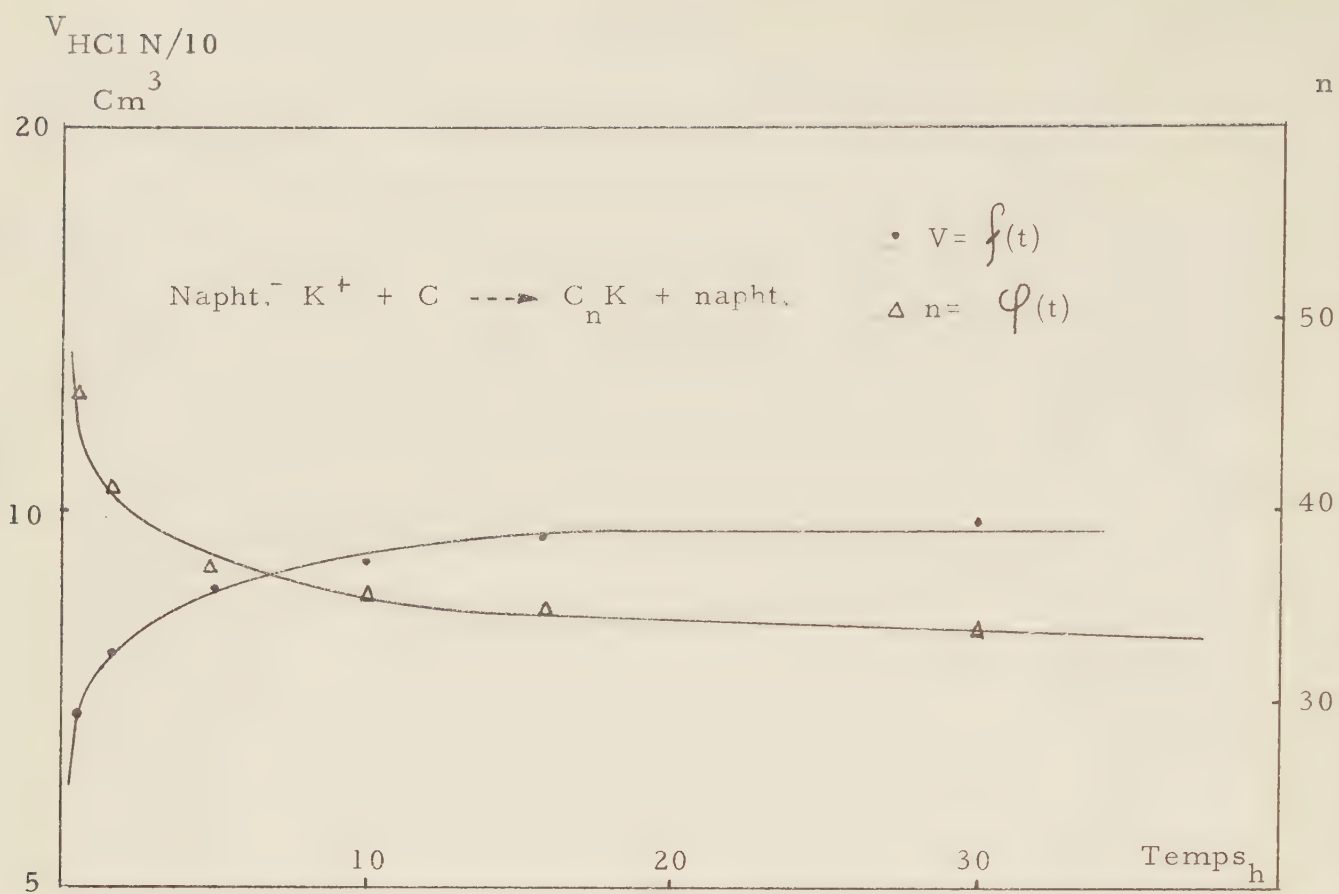


Fig.5-c Insertion de K dans C (Madagascar).

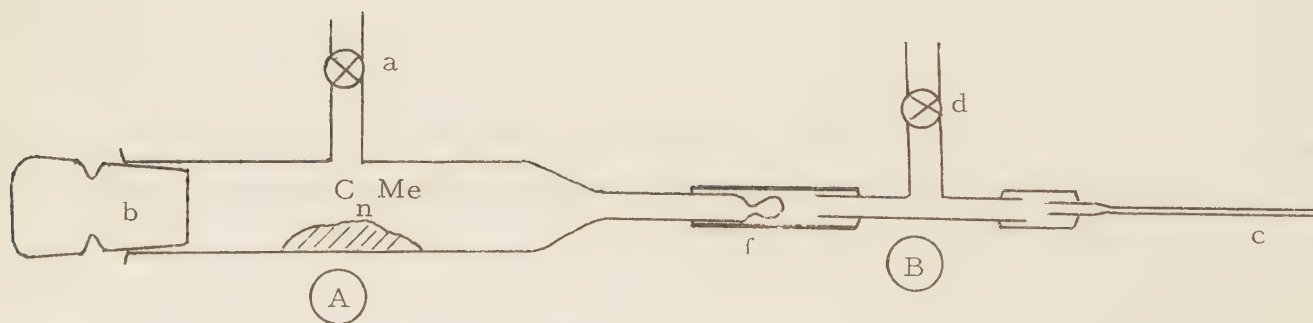


Figure 6

A) - INSERTIONS DANS LE GRAPHITE DE CEYLAN

Il s'agit des composés $C_{24}K$, $C_{16}Li$ et $C_{32}Na$. Ayant été préparés à partir de graphite de Ceylan broyé, ils se présentent sous forme finement divisée. La difficulté majeure réside dans l'introduction des composés dans les tubes de Lindemann, à l'abri de l'air.

I°) Dispositif de remplissage du capillaire (figure 6)

- a) Le composé, en suspension dans le THF après lavage, est introduit en A sous boîte à gants.
- b) Le THF est évaporé par aspiration à la pompe à vide en a. On ferme a quand tout le THF est éliminé.
- c) La partie B est composée d'un tube en T, relié d'un côté à A par un joint en caoutchouc, de l'autre à un capillaire en verre de Lindemann (diamètre 0,5 mm) ouvert à ses deux extrémités.
- On purge cette partie à l'azote, puis on scelle l'extrémité libre du capillaire.
- d) On casse le point fragile f et on fait tomber le composé dans le capillaire dont on scelle ensuite l'autre extrémité à la flamme ou à la piscine.

II°) Appareillage de diffraction

Le générateur est un appareil Philips, type 1008, à anticathode de cuivre dont on utilise la raie $K\alpha$. Il fonctionne dans les conditions suivantes :

$$I = 20 \text{ mA} \qquad V = 40 \text{ KV}$$

La chambre, type Pw 1024, a un diamètre de 114,83 mm. Les temps de pose varient de douze à vingt heures.

III°) Indexation des diagrammes

Les diagrammes Debye-Scherrer correspondant au graphite, à $C_{16}Li$, $C_{24}K$ et $C_{32}Na$ sont reproduits aux figures 7 a-b-c-d.

Les indexations correspondantes figurent dans les tableaux IV a-b-c-d.

IV°) Interprétation

La comparaison des diagrammes 7 b-c et d avec celui du graphite pur 7-a, permet de constater clairement :

- l'interaction chimique des alcalins avec le graphite,
- la structure lamellaire des produits préparés.

1) L'interaction chimique se manifeste par une modification remarquable des positions des raies.

a) La raie d'indices de Miller 002, très forte, est caractéristique du graphite : quelques % de graphite suffisent pour la faire apparaître.

L'absence de cette raie sur les diagrammes de $C_{16}Li$, $C_{32}Na$ et $C_{24}K$ indique que tout le graphite a réagi.

b) D'autres raies intenses ont disparu :

raie 5 d'indices 004

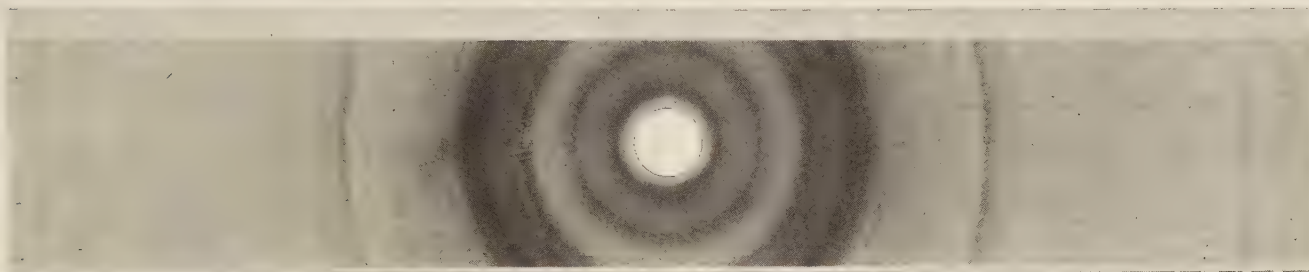
raie 8 d'indices 112

c) De nombreuses raies nouvelles sont apparues et en particulier des raies centrales très intenses.

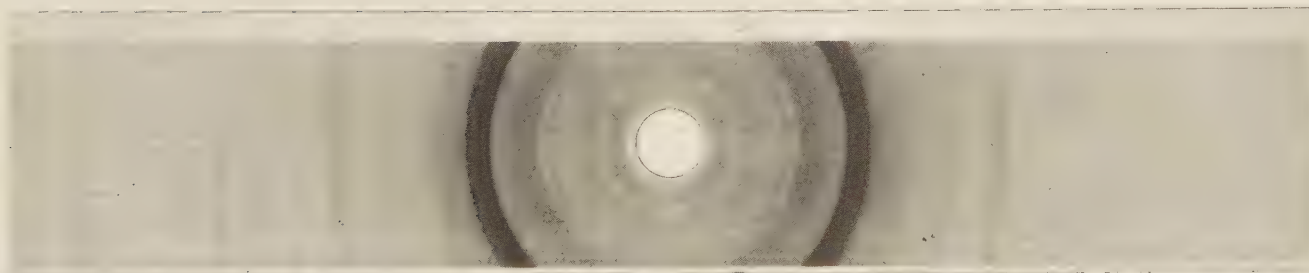
Figure 7



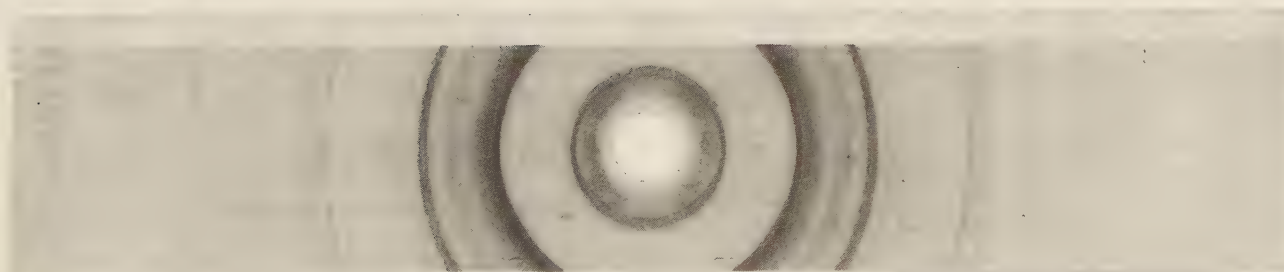
a/ Graphite



b/ C₁₆ Li



c/ C₃₂ Na



d/ C₂₄ K

TABLEAU IV-a

GRAPHITE DE CEYLAN

λ_{mm}	$\theta = \ell/4$	$d \text{ \AA}$	I_{exp}	$h k l$
53,0	13,25	3,360	FF	002
85	21,25	2,125	f	100
89,5	22,375	2,023	F	101
102	25,50	1,789	f	102
109,5	27,375	1,675	FF	004
120	30,00	1,540	f	103
155	38,750	1,230	FF	110
167,2	41,875	1,154	FF	112

 λ diamètre d'une raie θ angle de Bragg d distance réticulaire I intensité exp. des raies $h k l$ indices de Miller

TABLEAU IV-b

 $C_{16}Li$

λ_{mm}	$\theta = \ell/4$	$d \text{ \AA}$	I_{exp}
14	3,50	12,617	F
24,5	5,875	7,53	F
27,5	6,625	6,680	f
36	9,00	4,924	m
38	9,50	4,667	m-F
42	10,5	4,2267	F
49	12,25	3,630	FF
59	14,75	3,025	f
73,2	18,30	2,453	ff
79,2	19,80	2,274	ff
85	21,25	2,125	f-m
100,5	25,125	1,840	f
136,5	34,12	1,377	ff
155	38,75	1,230	m

TABLEAU IV-c

$C_{24} K$

I_{exp}	l mm	$\theta = l/4$	d ° Å
f	14,5	3,63	12,168
F	20,0	5,00	8,8376
FF	40,0	10,0	4,4357
ff	43,0	10,75	4,1300
ff	45,5	11,38	3,8200
f	50,5	12,62	3,5310
f	52,5	13,10	3,3984
FF	60,0	15,00	2,9760
f	81,5	20,38	2,2412
m	85,0	21,25	2,1252
m	90,0	22,50	2,0128
f-d	104,0	26,0	1,7571
m	155,0	38,75	1,2306

TABLEAU IV-d

$C_{32} Na$

I_{exp}	l mm	$\theta = l/4$	d ° Å
f	15,9	4,975	8,8800
f	20,0	5,00	8,8376
ff	24,0	6,00	7,3688
f	31,5	7,875	5,6220
F	48,0	12,0	3,7047
m-F	50,5	12,625	3,5240
m-F	53,0	13,250	3,3606
f	76,5	19,125	2,3510
m	85,0	21,25	2,1252
m-d	89,0	22,25	2,0342
ff	98,2	24,55	1,8538
m	155,0	38,75	1,2306
f	167,5	41,875	1,1539

ff = très faible

F = fort

f = faible

FF = très fort

m = moyen

d = diffus

2) La structure lamellaire du composé apparaît clairement en considérant les raies du graphite inchangées sur les autres diagrammes.

raie 2 d'indices 100

raie 7 d'indices 110

Or ces raies sont justement celles qui sont caractéristiques de la dimension des côtés des hexagones dans le graphite. La structure de ces plans est donc inchangée.

Par ailleurs, les raies 002 et 004 du graphite caractérisent l'espacement des plans. Leur absence indique que cet espacement a été modifié.

V°) Discussion

Les composés $C_{16}Li$ et $C_{32}Na$ n'ont pas été signalés par d'autres auteurs. Par contre, un composé de formule $C_{24}K$ a déjà été préparé et étudié par diffraction X (3) (4) (5).

Il était donc intéressant de comparer ce composé avec le nôtre, de formule identique.

Dans le tableau V nous avons porté les résultats de SCHLEEDE et WELLMANN, ceux de HEROLD et les nôtres.

Il est facile de se rendre compte que notre composé est identique au leur.

Figure 8

Diagrammes de diffraction X du graphite de Madagascar
et de ses composés d'insertion

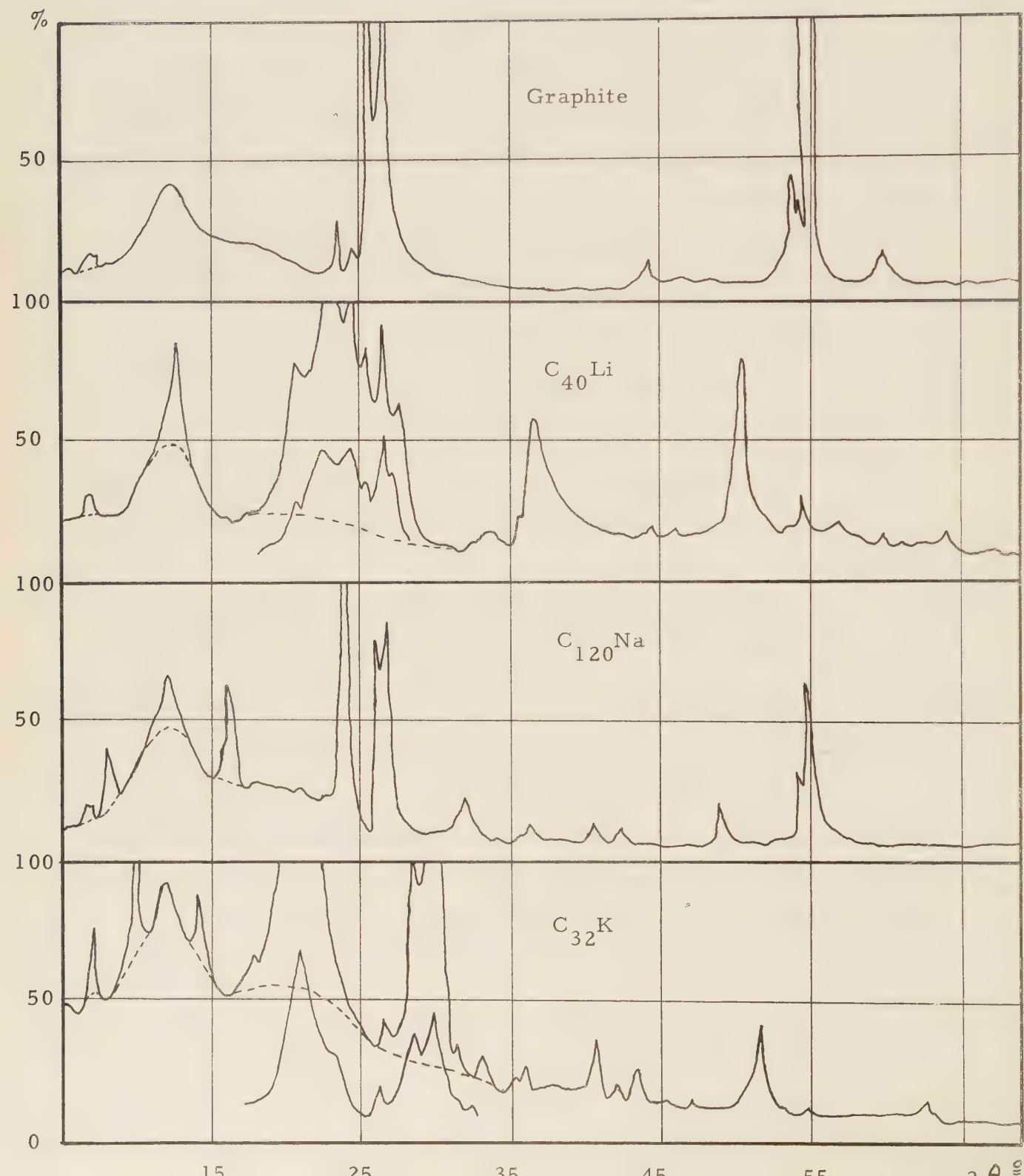


TABLEAU VI

$C_{40}Li$

$C_{120}Na$

$C_{32}K$

2θ	θ	d Å	I_{exp}	2θ	θ	d Å	I_{exp}	2θ	θ	d Å	I_{exp}
12°36'	6°18'	7, 0192	F	8°	4°00'	1, 042	f	7°06'	3°33'	12, 492	f
21°	10°30'	4, 2267	F	12°4'	6°02'	7, 3288	f	10°00'	5°00'	8, 8377	m
22°48'	11°24'	3, 8970	FF	15°58'	7°59'	5, 5345	m	14°08'	7°04'	6, 2612	f
24°30'	12°15'	3, 6302	FF	24°	12°00'	3, 7047	FF	21°06'	10°33'	4, 2070	FF
26°40'	13°20'	3, 3400	F	26°28'	13°14'	3, 3648	F	26°24'	13°15'	3, 3600	ff
27°24'	13°42'	3, 2522	m	26°44'	13°22'	3, 319	F	28°40'	14°20'	3, 1115	FF
36°30'	18°15'	2, 4596	m	32°10'	16°05'	2, 7776	ff	33°18'	16°39'	2, 6882	ff
50°20'	25°10'	1, 8113	m	34°36'	17°18'	2, 5902	ff	36°00'	18°00'	2, 4926	ff
54°48'	27°24'	1, 6737	ff	40°24'	20°12'	2, 2306	ff	40°30'	20°15'	2, 2254	m
				49°4'	24°32'	1, 8550	m	43°24'	21°42'	2, 0832	ff
				54°36'	27°18'	1, 6794	FF	51°24'	25°42'	1, 7761	F

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS

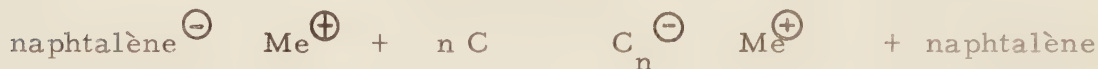
L'action des composés du type naphthalène-sodium sur le graphite se caractérise par un transfert de l'atome métallique du naphthalène sur le graphite, conduisant à des composés d'insertions.

L'étude précédente montre que :

- a) le terme ultime de la réaction ne dépend pas de l'hydrocarbure utilisé qui ne saurait qu'influer sur la vitesse d'insertion.
- b) le composé $C_{24}K$ préparé par cette nouvelle méthode est en tout point identique à celui déjà signalé par RUDORFF et par HEROLD. Il est donc caractérisé par un peuplement duodécimal d'un intervalle sur deux entre les feuillets graphitiques.
- c) les composés $C_{32}Na$, $C_{40}Li$, $C_{16}Li$ et $C_{32}K$ ne peuvent satisfaire à une structure duodécimale vu qu'aucun des indices n'est multiple de 12. Par contre, ils sont tous multiples de 8, d'où deux possibilités :

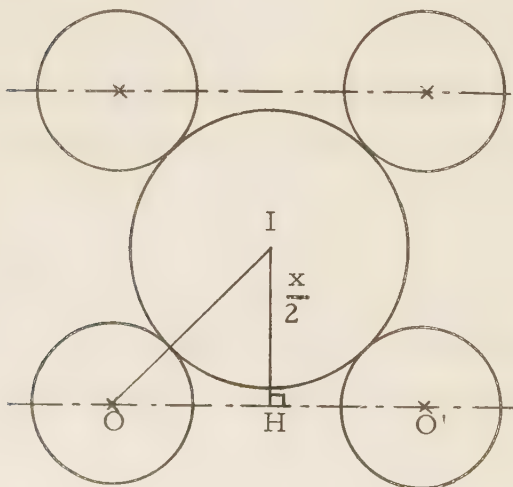
- soit que tous ces composés ne sont en réalité que des mélanges de deux phases, ce qui serait étonnant,
- soit qu'ils obéissent tous à la structure octale dont ASHER a prouvé l'existence dans les composés pauvres.

d) Nature des liaisons C - K : lors de la formation d'un composé du type naphthalène-métal, le métal cède son électron au naphthalène qui devient ainsi ion-radical. Il est probable que le même processus ait lieu lors de l'insertion dans le graphite et que l'on puisse écrire :



Cependant les liaisons ne sauraient être de nature purement ioniques. En effet, l'électron d'un atome métallique est en résonance permanente avec 18 électrons : 12 provenant des hexagones de graphite qui l'insèrent ^{des} et 6 atomes métalliques qui l'entourent. Il y a donc nécessairement une contribution de liaison métallique.

Cette contribution doit être faible comme le montre le calcul de l'espacement théorique de deux plans insérant une couche métallique dans C_8K :



La figure 9 représente, en coupe, un atome ou un ion potassium inséré entre deux hexagones de graphite.

La coupe est faite suivant une diagonale AB des hexagones. Donc :

$$\text{OH} = 1,42 \text{ \AA}$$

Figure 9

1) Le métal est inséré à l'état d'atome :

r = rayon atomique de K : $2,31 \text{ \AA}$

r' = rayon atomique du carbone : $\frac{3,36}{2} = 1,68 \text{ \AA}$

(dédduit de l'espacement des plans graphitiques)

$IO = r + r' = 1,68 + 2,31 = 3,99 \text{ \AA}$

$$x = 2 (3,99^2 - 1,42^2)^{1/2}$$

$$x = 7,48 \text{ \AA}$$

2) Le métal est inséré à l'état d'ion :

r = rayon ionique de K : $1,33 \text{ \AA}$

$$r + r' = 1,33 + 1,68 = 3,01 \text{ \AA}$$

$$x = 2 (9,06 - 2,02)^{1/2}$$

$$x = 5,3 \text{ \AA}$$

Or la valeur trouvée expérimentalement à l'aide de la diffraction X est de $5,4 \text{ \AA}$. L'hypothèse ionique est donc la plus vraisemblable.

Cette hypothèse ionique faisant apparaître une similitude avec les hydrocarbures polynucléaires métallés, l'action catalytique ionique des composés $C_n Me$ en polymérisation devenait fortement probable ; c'est pourquoi nous avons consacré la suite de notre travail à l'étude de ces propriétés catalytiques.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES

DES

COMPOSES C_nMe EN POLYMERISATION

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les études concernant l'utilisation des composés d'insertion comme catalyseurs de polymérisation sont toutes assez récentes.

PODALL et ses collaborateurs (7) ont été les premiers à signaler la possibilité de polymériser l'éthylène par C_8K à 200° , sous une pression de 70 kg/cm^2 . Ils ont obtenu de faibles rendements en polyéthylène, pouvant néanmoins être améliorés par un choix convenable du solvant (n - heptane).

PARROD et BEINERT (21) (22) (23) indiquent que les composés C_8K et $C_{24}K$ sont de bons promoteurs de polymérisation de l'isoprène, du butadiène et du styrène. Leurs résultats montrent que ces catalyseurs conduisent à la formation de polystyrènes de très fortes masses moléculaires ($M_w = 4.10^6$) et de polyisoprènes et polybutadiènes à structure 1-2 prédominante. Un fractionnement leur a permis d'établir la polydispersité des polystyrènes préparés par C_8K et $C_{24}K$ ainsi que la similitude qu'ils présentent avec ceux amorcés par le potassium divisé.

Des études sur les propriétés promotrices du noir de carbone C_8K ont été poursuivies par KARGIN et ses collaborateurs (24). Ces auteurs ont polymérisés le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile et le styrène à des températures supérieures à $-80^{\circ}C$, avec de bons rendements.

Enfin, HAMBLING et ALDERSON (25) ont réalisé la polymérisation de l'éthylène, en solution ou à l'état gazeux, par $C_{64}Na$ et C_nK . Le catalyseur, disposé en lit fixe ou fluidisé, est additionné d'un métal du IV^e, V^e ou VI^e groupe (halogénure de Ti, Zr, Cr, V, Mo). La polymérisation a lieu entre 100 et 150° et donne des rendements convenables.

CHAPITRE II

POLYMERISATIONS VINyliQUES SOUS L'INFLUENCE

de $C_{32}K$ et $C_{40}Li$

Tous les essais signalés précédemment ayant été faits à l'aide de composés d'insertion à haute température, il était intéressant de voir si nos composés, préparés en solution, possédaient des propriétés catalytiques analogues : ceci s'est révélé être le cas.

Nous avons d'abord procédé à la polymérisation de différents monomères vinyliques, après quoi notre intérêt s'est particulièrement porté sur celle du styrène. Un polystyrène amorcé par $C_{32}K$ a été fractionné et la répartition des masses moléculaires étudiée.

A) - ESSAIS PRELIMINAIRES

I) - Polymérisations vinyliques

1°) Styrène

a) 10 g de styrène bidistillé sur sodium, dissous dans 90 cm³ de THF, ont été amorcés à 23°C par 1,1 g de C₃₂K. Après une heure environ, nous avons obtenu une masse extrêmement visqueuse au sein de laquelle toute agitation était devenue impossible. Après addition de 300 cm³ de toluène bouillant contenant 5 cm³ de méthanol, la solution obtenue a été centrifugée afin d'éliminer le graphite régénéré. La précipitation dans le méthanol a permis d'isoler 7,7 g de polymère sec.

b) à la même température, l'amorçage par 1 g de C₄₀Li permet d'isoler, après une heure environ, 5,8 g de polymère.

2°) Méthacrylate de méthyle

10 cm³ de monomère sec, dissous dans 90 cm³ de THF, ont été polymérisés à 23°C par 2,2 g de C₃₂K. Après 12 heures d'agitation, le graphite potassium a été détruit puis éliminé par filtration, et le polymère précipité dans l'hexane ; 6 g de polyméthacrylate de méthyle ont été ainsi isolés.

II) - Polymérisations diéniques

1°) Isoprène

2 g de C₄₀Li ont servi à amorcer la polymérisation de 13,6 g d'isoprène en solution dans 50 cm³ de cyclohexane, à 65°C. Après une heure, C₄₀Li a été détruit par 5 cm³ de méthanol, puis éliminé par centrifugation. Par précipitation dans le méthanol, nous avons isolé 13 g de polymère.

2°) Butadiène

12 g de monomère en solution dans 50 cm³ de cyclohexane, amorcés à 40°C par 2 g de C₄₀Li, ont donné après 40 minutes 6,8 g de polybutadiène.

III) - Polymérisation de nitriles

1°) Benzonitrile

L'addition de 2,2 g de C₃₂K à 40 g de benzonitrile a provoqué l'apparition d'une coloration rouge caractéristique de l'ion $-C \equiv N \rangle \ominus$. Après 6 heures, une très faible quantité de produit blanc a pu être isolée par précipitation dans l'eau. Ce produit s'est révélé être la kiaphénine, trimère du benzonitrile (PF 232°C). Aucune polymérisation linéaire n'a eu lieu étant donné que celle-ci aurait conduit à un polymère noir (doubles liaisons conjuguées) comme l'ont signalé KABANOV et ses collaborateurs (26).

2°) Acrylonitrile

L'expérience précédente ayant montré que C₃₂K est capable de provoquer l'enchaînement des fonctions nitriles, il était intéressant d'étudier le comportement de celles-ci lors de la polymérisation de l'acrylonitrile. Les travaux de BLUMSTEIN et REMPP ont montré qu'il était possible de polymériser le métacrylonitrile à la fois en fonctions vinyliques et nitriles (27). Les polymères, de structure cyclique, présentent une coloration rouge due aux liaisons conjuguées. Pour cette raison, nous avons amorcé 10 cm³ d'acrylonitrile dans le THF à 50°C. Après 12 heures, 6 g de polymère blanc ont été isolés par précipitation dans le méthanol. La polymérisation n'affecte donc que les liaisons vinyliques, à l'exclusion des liaisons triples $-C \equiv N$. Aucune polymérisation cyclisante n'a eu lieu.

B) - ETUDE DE LA POLYDISPERSITE D'UN POLYSTYRENE
AMORCE PAR C₃₂K

I) - Conditions expérimentales

Cette étude a été réalisée grâce au fractionnement du polymère à l'aide du couple toluène-méthanol à 30°C (30). Nous avons opéré sur 7 g du polymère préparé au paragraphe A-I-1°).

Les masses moléculaires moyennes en poids correspondant au polymère brut et aux différentes fractions ont été déterminées par diffusion de la lumière en solution benzénique.

Les solutions de polystyrène dans le benzène de concentration C , $2C/3$, $C/2$ et $C/3$, ($C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$) ont été préalablement dépoussiérées par centrifugation à 12.000 tours minutes pendant une heure.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un photogoniodiffusiomètre WIPPLER et SCHEIBLING (28). ($\lambda = 5.040 \text{ Å}$) et exploitées graphiquement selon la méthode de ZIMM (29).

II) - Résultats

1) La résolution du diagramme de Zimm relatif au polymère brut (fig. 10) conduit à une masse moléculaire moyenne en poids :

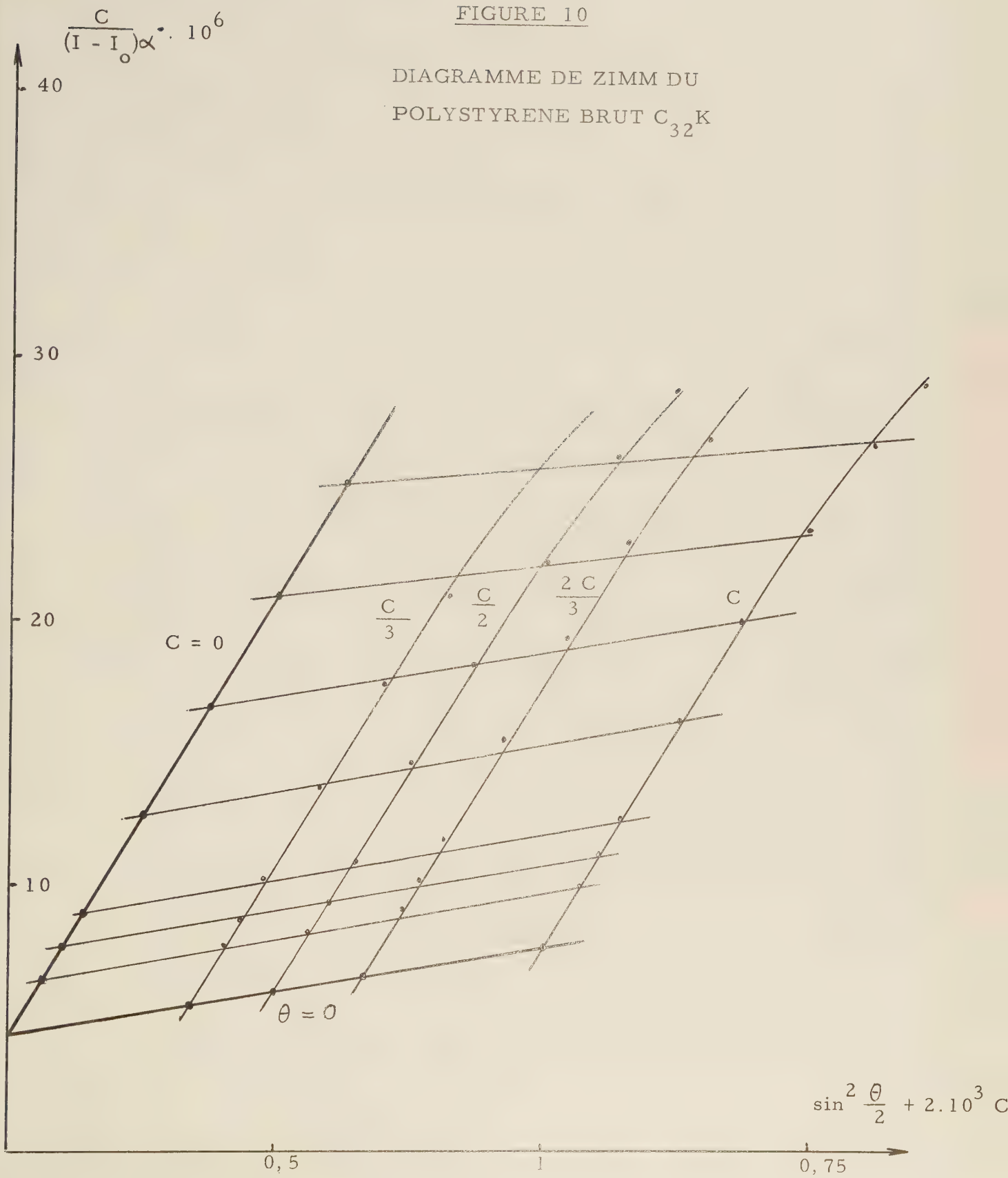
$$\overline{M}_w = 4 \cdot 10^6$$

2) Les résultats concernant les différentes fractions figurent dans le tableau VII.

- W est le poids en grammes du polymère restant en solution avant la précipitation d'une fraction,
- $\bar{x}$ le degré de polymérisation moyen,
- m_i le poids en grammes d'une fraction i ,
- R le rayon de giration moyen,
- $\overline{M}_w$ la masse moléculaire moyenne en poids.

FIGURE 10

DIAGRAMME DE ZIMM DU
POLYSTYRENE BRUT $C_{32}K$



	m_{1g}	$\sum m_i$	W	$\frac{W}{7} = l(x)$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-6}$	$\overline{x} \cdot 10^{-4}$	$\overline{M}_w \cdot m_i \cdot 10^{-6}$	R _A
1	0,800	0,800	7,00	1	16,0	15,4	12,8	2570
2	0,628	1,428	6,20	0,885	6,80	6,60	4,275	1720
3	0,395	1,823	5,572	0,795	4,50	4,33	1,775	1380
4	0,193	2,016	5,177	0,740	3,50	3,36	0,675	1210
5	0,515	2,531	4,984	0,713	3,30	3,17	1,700	1450
6	1,050	3,581	4,470	0,639	3,00	2,88	3,15	1085
7	0,545	4,126	3,420	0,488	2,81	2,70	1,530	1010
8	0,790	4,916	2,875	0,410	1,76	1,70	1,390	770
9	0,210	5,126	2,085	0,298	1,36	1,31	0,296	670
10	0,595	5,721	1,875	0,286	0,93	0,90	0,553	565
11			1,280	0,183				

TABLEAU VII

Abstraction faite de la partie du polymère restant en solution, il est possible de vérifier la valeur de la masse moléculaire moyenne du polymère brut. $\overline{M}_w$.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{11} m_i M_i}{\sum_{i=1}^{11} m_i} \simeq \frac{28}{7} \cdot 10^6$$

donc $\overline{M}_w \simeq 4 \cdot 10^6$, valeur en accord avec celle trouvée ci-dessus.

III°) Interprétation des résultats. Dispersité

1) Méthode classique

La méthode classique permettant d'étudier la dispersité des masses moléculaires est celle de SCHULZ (31). Elle consiste à tracer d'abord la courbe intégrale $I(x) = f(x_i)$. On relève alors graphiquement sur cette courbe, les pentes en plusieurs points pour tracer la courbe de distribution proprement dite, $w(x)$. Si la courbe intégrale présente un point d'inflexion, l'abscisse de celui-ci définira le maximum de la courbe de dispersité. Plus le point d'inflexion sera accentué, moins le polymère sera dispersé.

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode au cas qui nous intéresse. La courbe intégrale $I(x)$ a été tracée sur la figure 11. Vu le nombre relativement restreint de fractions, ce tracé est quelque peu incertain. Il n'est pas possible d'affirmer qu'un point d'inflexion existe, encore moins de le localiser.

C'est pour cette raison que nous avons préféré utiliser la méthode préconisée par TUNG (32).

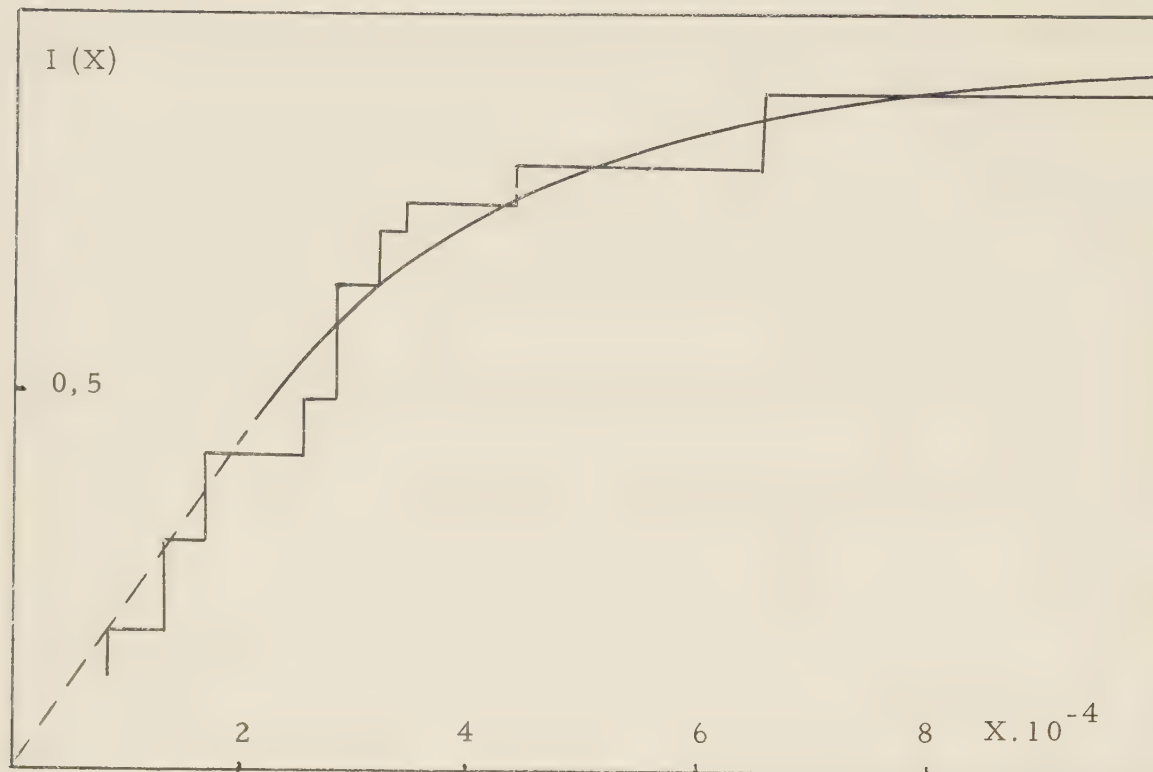


FIGURE 11

2) Méthode de TUNG

a) Principe

TUNG a admis que les courbes intégrales des polymères vérifient généralement l'équation :

$$I(x) = 1 - \exp(-ax^b)$$

où a et b sont des constantes et x le degré de polymérisation d'une fraction.
I(x) est le poids cumulatif d'une fraction, défini comme suit :

Pour une fraction de degré de polymérisation x , c'est le poids total de toutes les fractions précédentes plus la moitié de la fraction en question, le tout divisé par le poids total du polymère.

Dans ces conditions :

$$\text{Log } \frac{1}{1 - I(x)} = a x^b$$

$$\log \text{Log } \frac{1}{1 - I(x)} = \log a + b \log x$$

Donc en portant sur papier logarithmique $\text{Log } \frac{1}{1 - I(x)}$ en fonction de x , on doit obtenir une droite de pente b et d'ordonnée à l'origine a .

$$\text{En effet pour } x = 1, \text{Log } \frac{1}{1 - I(x)} = a$$

De même pour la courbe dérivée :

$$\omega(x) = \frac{d I(x)}{d x} = a b x^{b-1} \exp(-a x^b),$$

équation dont la dérivée s'annule pour :

$$x = \sqrt[b]{\frac{b-1}{ab}}$$

Donc pour que la courbe intégrale possède un point d'inflexion il faut que $b > 1$.

b) Application à notre fractionnement

Dans le tableau VIII, les poids cumulatifs de fractions ont été calculés en partant de la fraction de degré de polymérisation le plus faible. De même que TUNG, nous avons négligé les pertes qui ont pu se produire lors de l'isolement de chaque fraction.

TABLEAU VIII

$I(x)$	$\frac{1}{1 - I(x)}$	$\log \frac{1}{1 - I(x)}$	$\bar{x}_w \cdot 10^{-4}$
0,226	1,295	0,256	0,90
0,283	1,395	0,333	1,31
0,355	1,550	0,439	1,70
0,450	1,820	0,599	2,70
0,565	2,292	0,830	2,88
0,676	3,084	1,125	3,17
0,727	3,640	1,291	3,36
0,770	4,31	1,460	4,33
0,841	6,25	1,830	6,60
0,943	17,50	2,860	15,4

TABLEAU IX

$\bar{x}_w$	$I(x)_{\text{calc.}}$	$G(x) \cdot 10^4$ $_{\text{calc.}}$
100	0,0075	0,518
500	0,025	0,518
1000	0,045	0,348
5000	0,170	0,237
10000	0,287	0,1845
20000	0,463	0,124
50000	0,7395	0,0527
100000	0,913	0,0155

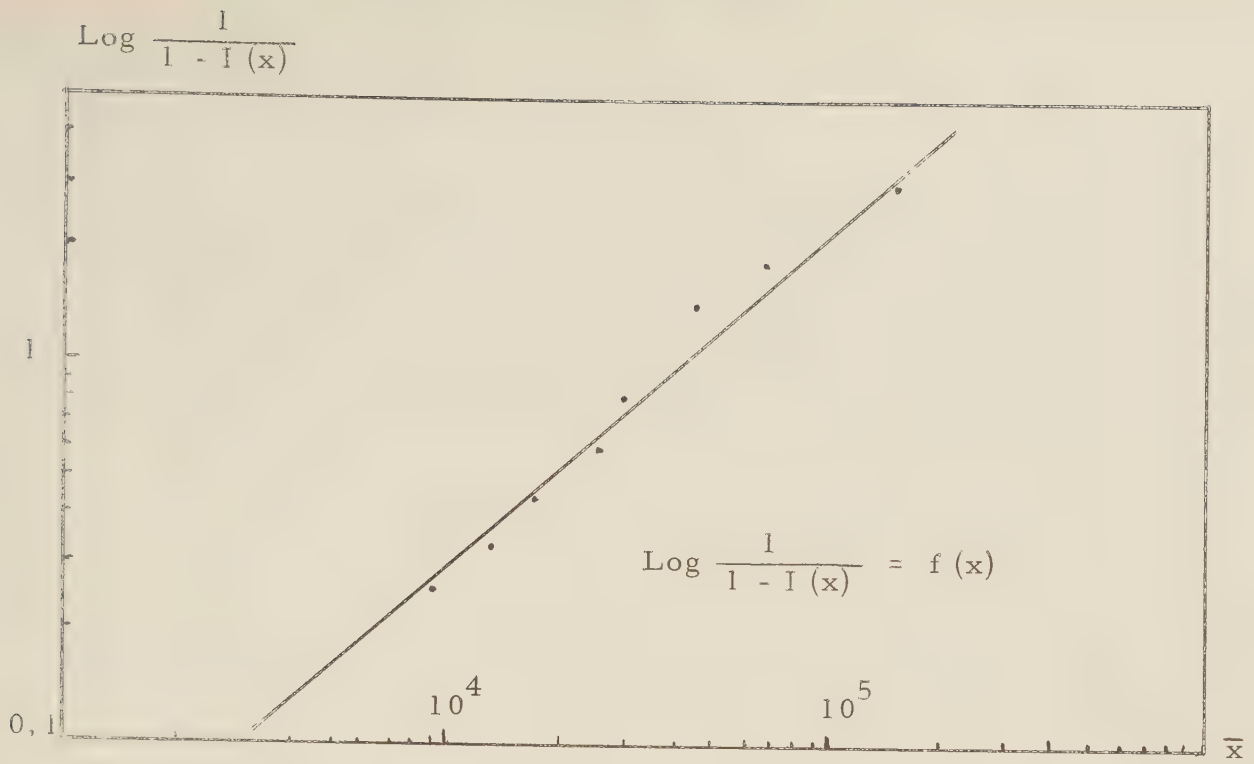


Fig. 12 - Diagramme de TUNG

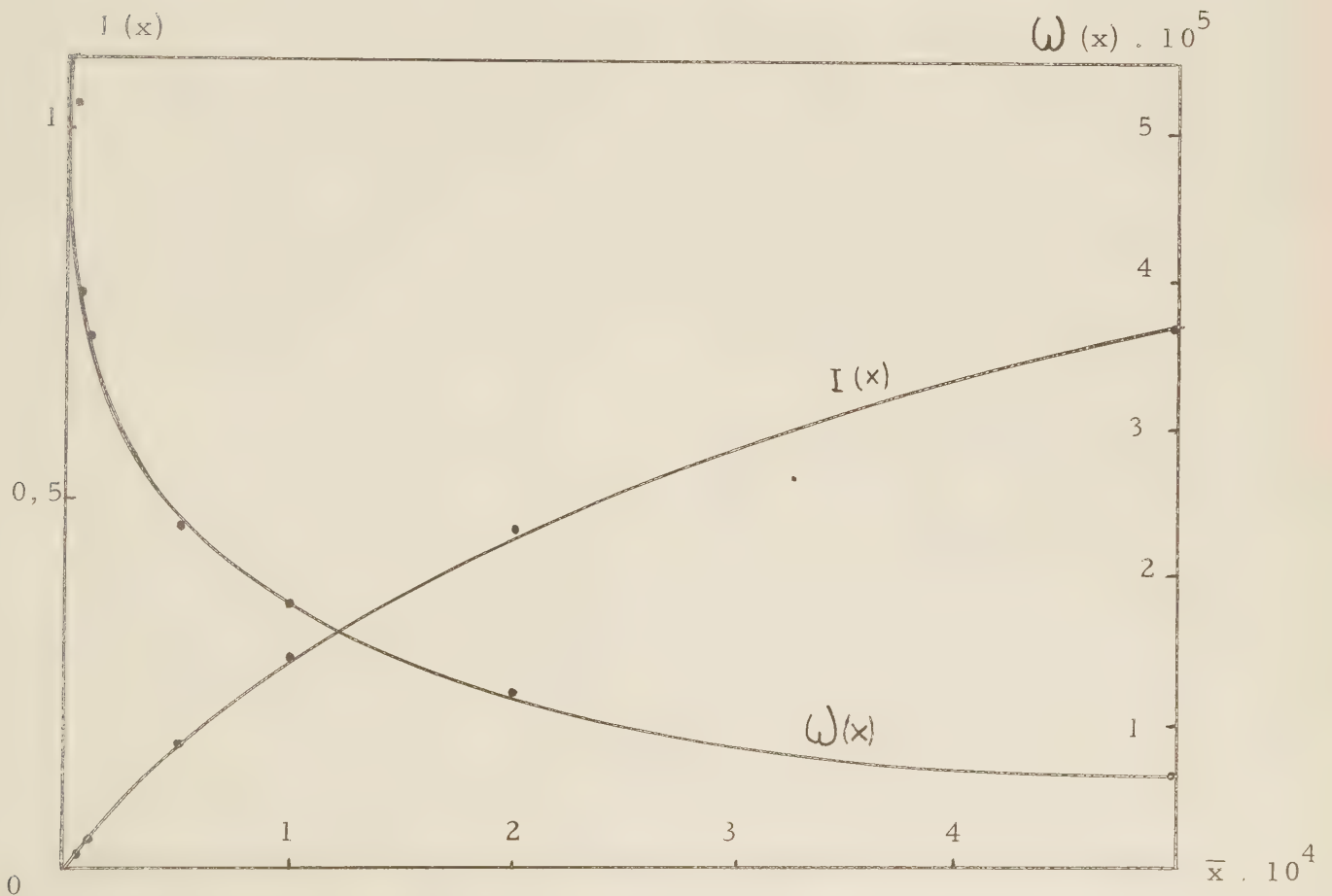


Fig. 13 - Courbes de distribution

En portant les valeurs $\text{Log } \frac{1}{1 - I(x)}$ en fonction de $\bar{x}$ sur papier logarithmique (fig. 12) tous les points s'alignent sensiblement sur une droite à l'exception de trois d'entre eux. L'évaluation de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite donne les valeurs suivantes :

$$a = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$b = 0,85$$

Etant donné que b est inférieur à 1, la courbe intégrale ne possédera pas de point d'inflexion.

Compte tenu des coefficients précédents les équations de TUNG s'écrivent :

$$I(x) = 1 - \exp(-1,2 \cdot 10^{-4} x^{0,85})$$

$$\omega(x) = 1,025 \cdot 10^{-4} \cdot x^{-0,15} \exp(-1,2 \cdot 10^{-4} x^{0,85})$$

Les courbes $I(x) = f(x)$ et $\omega(x) = \frac{dI(x)}{dx}$, ont été tracées à l'aide d'une dizaine de points calculés pour chacune d'elles (tableau IX, figure 13). La concordance entre les courbes intégrales théorique et expérimentale est bonne.

REMARQUES a) Dans leurs travaux sur les composés C_8K et $C_{24}K$, PARROD et BEINLEF signalent aussi l'existence de points aberrants pour la fonction $\text{Log } \frac{1}{1 - I(x)} = f(x)$. Ils attribuent ce phénomène à la difficulté que présente la réalisation du fractionnement, les très fortes masses moléculaires du polymère empêchant l'isolement de fractions uniformes.

Il est tout à fait étonnant que nous trouvions pour le coefficient b exactement la même valeur que les auteurs précédents. Les courbes de dispersité sont elles aussi identiques aux leurs, quant à l'allure générale.

b) Nos courbes de dispersité sont aussi comparables à celles de polystyrènes amorcées par le potassium métallique (21). On ne peut donc exclure à priori une analogie entre les mécanismes des polymérisations par $C_{32}K$ et le potassium métallique. Nous montrerons cependant dans la suite de ce travail que ces mécanismes sont très différents.

3) Détermination du facteur de polydispersité

Ce facteur s'exprime par le rapport $\frac{M_w}{M_n}$, M_w étant la masse moléculaire moyenne au poids, M_n celle au nombre. D'après les travaux de MUSSA (33) il est possible de déterminer M_n à l'aide de la courbe intégrale de répartition au poids. M_w et M_n représentent respectivement les aires hachurées sur les figures 13a et 13b.

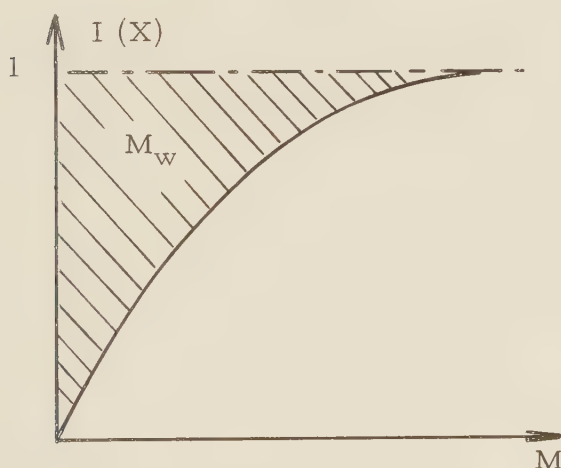


Figure 13 a

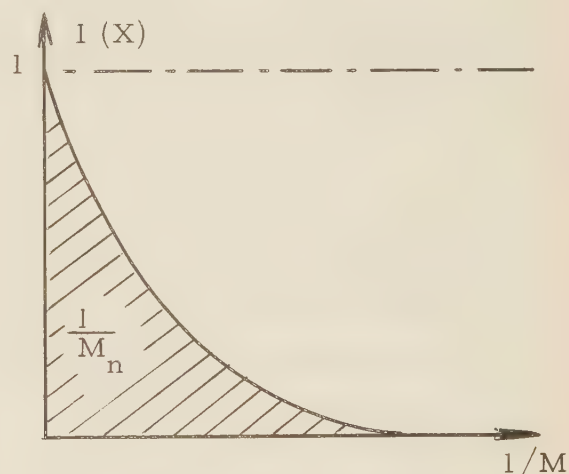


Figure 13 b

L'application de la méthode de MUSSA à notre courbe de répartition a donné, par mesure des aires, les valeurs suivantes :

$$\overline{M}_w = 4 \cdot 10^6$$

$$\overline{M}_n = 1,3 \cdot 10^6$$

donc

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \approx 3$$

Cette valeur du facteur de dispersité permet de se faire une idée de la polydispersité élevée des masses moléculaires de nos polymères.

REMARQUE -

Connaissant la valeur $\overline{M}_w$ et le poids de catalyseur $C_{32}K$, il est possible d'évaluer la proportion maximum d'atomes de potassium ayant joué le rôle de sites actifs. En effet, l'échantillon de polymère étudié pesait 7 g ; sachant que $\overline{M}_n = 1,3 \cdot 10^6$, le nombre de moles de polymère sera :

$$N = \frac{7}{1,3 \cdot 10^6} = 5,4 \cdot 10^{-6}$$

D'autre part, 1,1 g de $C_{32}K$ correspond à $2,6 \cdot 10^{-3}$ atome de métal ; la proportion d'atomes de potassium actifs est donc :

$$r = \frac{5,4 \cdot 10^{-6}}{2,6 \cdot 10^{-3}} \simeq 2 \cdot 10^{-3}$$

Ce calcul ne tient pas compte de l'existence possible de transferts de chaînes. Ceux-ci sont d'ailleurs peu probables vues les très grandes masses moléculaires obtenues. De toutes façons, l'ordre de grandeur du résultat auquel il aboutit semble indiquer que seuls les atomes de potassium superficiels sont actifs et laisse entrevoir dès à présent un mécanisme superficiel de polymérisation.

C) - CONCLUSIONS DE LA SECONDE PARTIE

a) Les composés $C_{32}K$ et $C_{40}Li$ sont capables d'amorcer une gamme très variée de monomères vinyliques. Les polymérisations qui en résultent sont extrêmement rapides, surtout dans le cas du styrène, de l'isoprène et du butadiène.

PARROD et BEINERT indiquent, pour ces trois monomères, des temps de polymérisation variant de 12 à 24 heures. Dans notre cas, nous atteignons des degrés de conversion analogues aux leurs au bout d'une heure seulement. Nous ne nous expliquons pas encore très bien ces différences de comportement des catalyseurs de même structure, dans des conditions par ailleurs similaires (choix du solvant, concentration, etc...)

b) En ce qui concerne le fractionnement d'un polystyrène préparé par $C_{32}K$, les conclusions que l'on peut tirer sont analogues à celles de BEINERT, à savoir :

- forte tendance vers la formation de très grandes masses moléculaires,
- répartition polydispersée des masses moléculaires.

TROISIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DE LA POLYMERISATION

DU STYRENE, AMORCEE PAR $C_n Me$

Aucune étude cinétique de la polymérisation du styrène sous l'influence de C_nMe ne semble être signalée dans la littérature. Nous l'avons entreprise en vue de saisir expérimentalement le mécanisme de la polymérisation du styrène, amorcée par les composés d'insertion en général et plus particulièrement par $C_{32}K$ et $C_{40}Li$.

Une première méthode a consisté à déterminer la variation du degré de conversion p par dosage de liaisons doubles du styrène. Cette méthode s'étant révélée trop peu précise, nous avons fait appel à la dilatométrie en solution.

Cette deuxième méthode nous a permis d'étudier l'influence des concentrations en catalyseur (I) et en monomère (M), de la température et du solvant sur :

- la vitesse de polymérisation v_P
- les masses moléculaires moyennes des polymères préparés.

Enfin, compte tenu des résultats expérimentaux obtenus, nous avons essayé de proposer un mécanisme de polymérisation.

CHAPITRE I

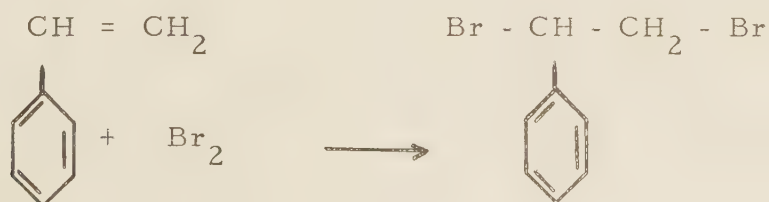
ETUDE CINETIQUE PAR DOSAGES

DES LIAISONS VINyliQUES

I°) PRINCIPE

Cette méthode consiste à prélever, au cours de la polymérisation et à des temps connus, des quantités déterminées du mélange monomère, catalyseur, solvant ; ce mélange doit être homogène, afin de ne pas modifier les concentrations des différents facteurs.

Les prises d'essais sont alors traitées à 0°C par une solution de brome dans CCl_4 . Le brome se fixe sur les doubles liaisons non polymérisées :



L'excès de brome est traité par KI et l'iode ainsi libéré, dosé par une solution aqueuse d'hyposulfite :



On détermine ainsi le degré de conversion p au bout d'un temps t :

$$p = 100 \frac{(M_o) - (M)}{(M_o)} \quad (1)$$

(M_o) étant la concentration en monomère au temps zéro;
 (M) la concentration au temps t .

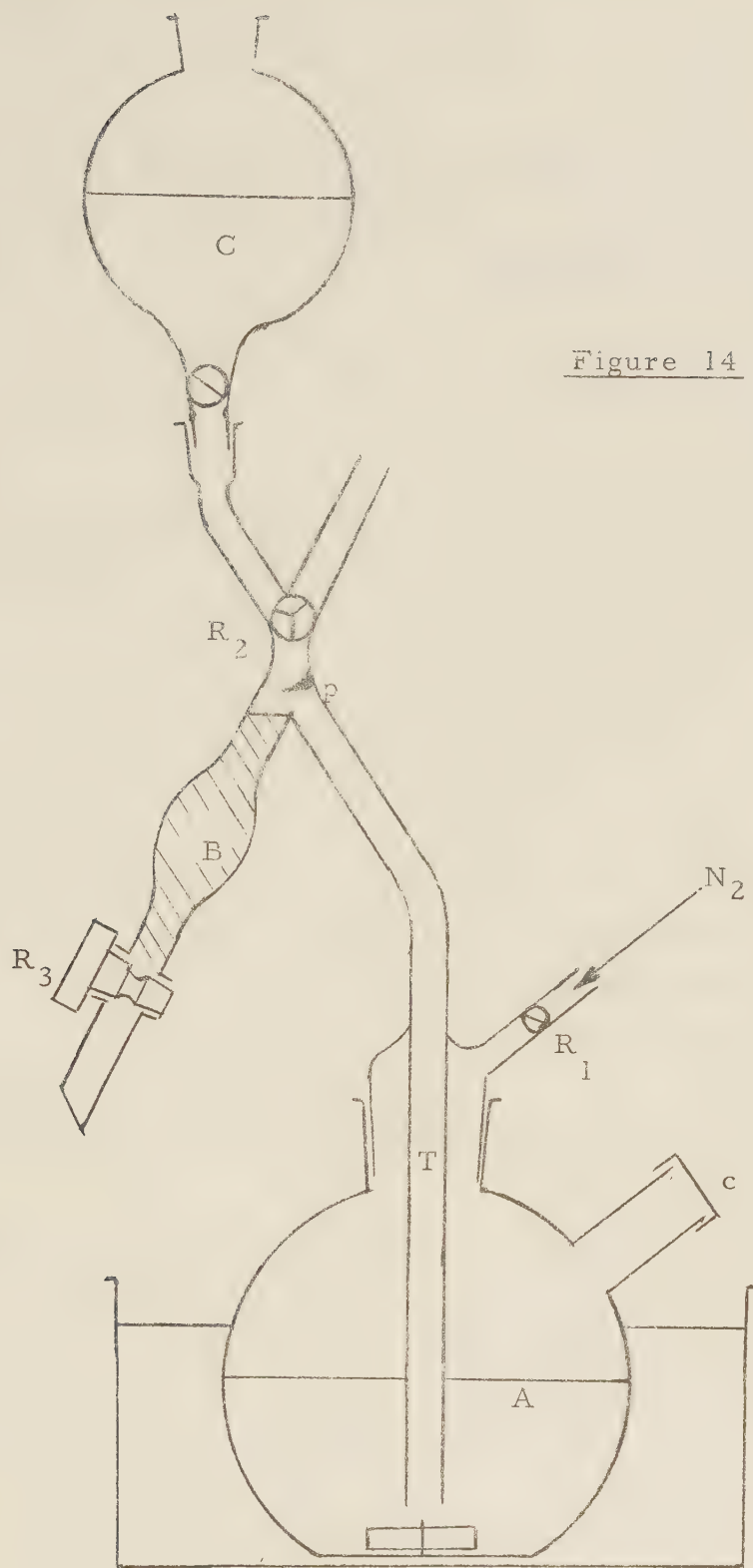
En portant p en fonction du temps, il est possible de connaître la variation de la vitesse de polymérisation v . En effet :

$$v = - \frac{d(M)}{dt} = (M_o) \frac{dp}{dt}$$

II°) APPAREILLAGE

La polymérisation se développant en milieu hétérogène et sous atmosphère inerte, il était exclu de faire des prises d'essais à la pipette ou à la seringue. Nous avons réussi à pallier ces difficultés en concevant l'appareil représenté fig. 14, que nous avons utilisé comme suit :

a) Au temps zéro, on injecte le monomère dans le ballon A à travers la membrane en caoutchouc c ; A contient déjà le solvant et le catalyseur, thermostatés et sous atmosphère inerte. Une agitation magnétique efficace permet d'avoir une répartition régulière du catalyseur.



b) A des temps définis, on provoque la montée rapide du mélange dans le tube T, à l'aide d'une pression d'azote appliquée en R_1 ; R_2 est ouvert vers l'extérieur, R_3 fermé.

c) Lorsqu'on coupe la pression d'azote, tout le mélange retourne en A à l'exception du volume toujours identique retenu dans l'ampoule B.

d) On recueille ce volume en ouvrant R_3 après quoi B est lavé au THF contenu dans l'ampoule C. Lors de ce lavage la pointe p évite l'écoulement du solvant de lavage dans le ballon réactionnel A.

e) Les différentes prises d'essais, faites de cette manière au cours du temps, sont traitées par le brome puis dosées iodométriquement. Le dosage de l'échantillon prélevé au temps zéro détermine la concentration initiale en liaisons vinyliques. Le degré de conversion p au temps t s'obtient en portant cette valeur et celle de la concentration au temps t dans l'équation (1).

III°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE POLYMERISATION

Nous avons suivi la variation du degré de conversion p en fonction du temps à 25°, puis à 40°C. Les conditions de polymérisation ont été les suivantes :

- pour $C_{32}K$	1,1 g de $C_{32}K$	
	10 cm ³ de styrène	volume total
	solvant : THF	100 cm ³

- pour $C_{40}Li$	1 g de $C_{40}Li$	
	10 cm ³ de styrène	volume total
	solvant : THF	100 cm ³

Ces concentrations ont été réalisées de la façon suivante :

Les composés d'insertion ont été préparés à partir d'un g de graphite de Madagascar ; il s'est donc formé, suivant le cas, 1 g de $C_{40}Li$ ou 1,1 g de $C_{32}K$. Après lavage au THF pour éliminer l'excès d'hydrocarbure métallé, le composé utilisé a été mis en suspension dans du solvant pur, le volume global atteignant 90 cm^3 . Après avoir introduit ce mélange dans le ballon réactionnel A, 10 cm^3 de styrène ont été injectés à l'aide d'une seringue à travers la membrane en caoutchouc. Cette façon d'opérer a permis de définir parfaitement le temps zéro.

Les résultats des dosages à partir desquels ont été tracées les courbes 15 et 16 figurent dans le tableau 10.

Ces courbes mettent nettement en évidence l'influence de la température sur la vitesse de polymérisation : dans l'intervalle de 25 à 40°C, la vitesse double de valeur. Cependant, le manque de reproductibilité de ces courbes dans des conditions identiques nous interdit de les exploiter à des fins théoriques. Une étude complète sera poursuivie par dilatométrie au chapitre suivant.

IV°) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR (1)

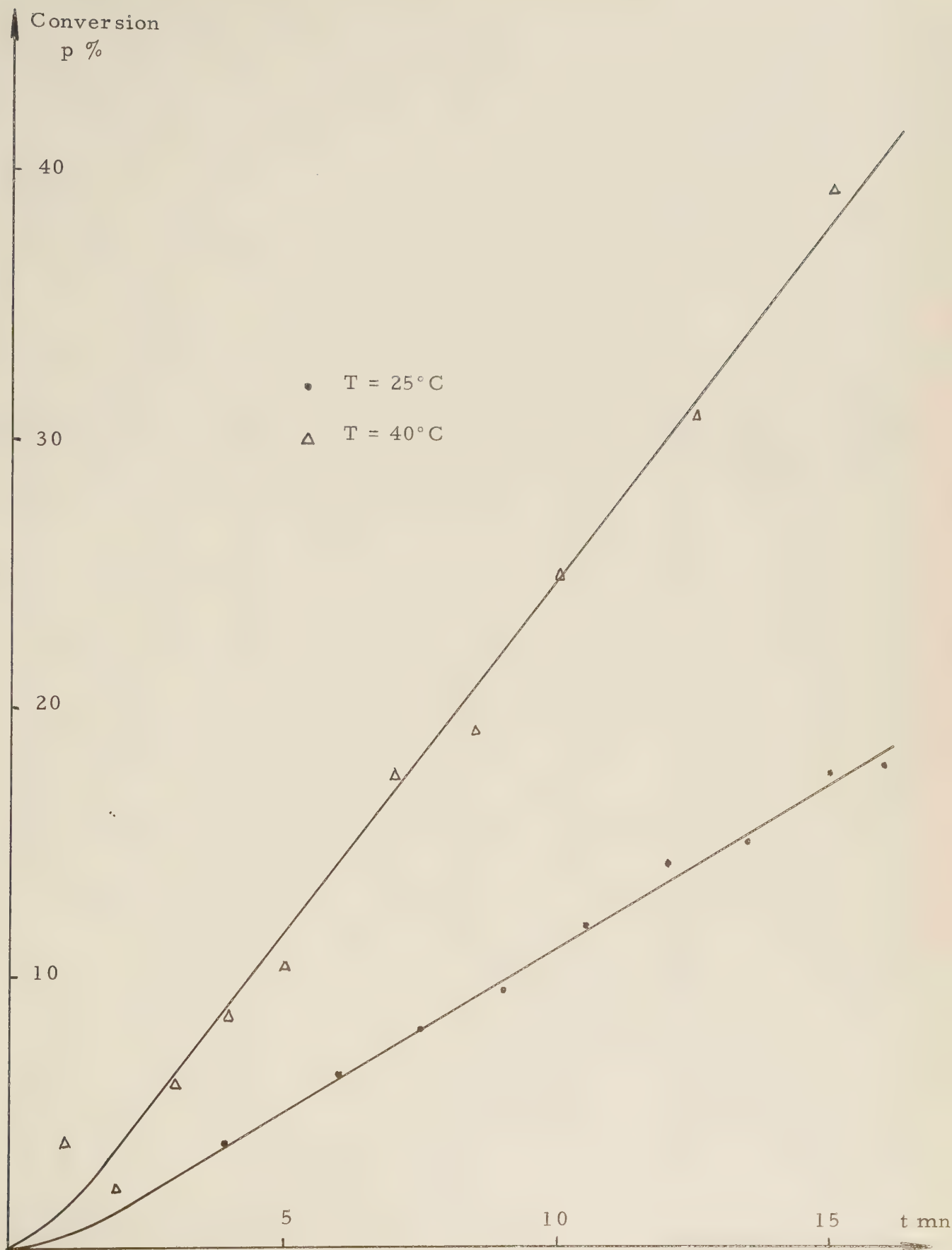
Le mode opératoire a été le même que ci-dessus. Nous avons fait varier (I) de 1,1 à 0,440 g de $C_{32}K$, la concentration initiale (M_o) en monomère étant identique dans chaque cas :

$$(M_o) = 10\text{ \% en volume} \quad T = 25^\circ\text{C}$$

Lors de cette étude nous avons constaté une fois de plus que les résultats obtenus n'étaient pas reproductibles. Nous donnons néanmoins ci-dessous, ceux correspondant à plusieurs essais (tableau 11, fig. 17).

TABLEAU n°10

	T = 25°C				T = 40°C			
	C ₃₂ K		C ₄₀ Li		C ₃₂ K		C ₄₀ Li	
	t min	p %	t	p %	t	p %	t	p %
1	1,5	3,8	0,5	0	2	15	2	2
2	2,5	5,90	2,5	4,05	3	19	3	6
3	4	11,15	4	3,75	4	22,4	4	8,6
4	5,5	14,4	6	6,35	5	26,7	5	10,3
5	6,5	20,6	7,5	8,1	6	28,2	7	17,8
6	7,5	20,2	9	9,65	7	32,4	8,5	19
7	9	27,4	10,5	12	8	35	10	25
8	10	24,5	12	14,3	9	47	12,5	31
9	11	29,4	13,5	15,2	11	51,8	15	39,4
10	12	35,0	16	18	14	66	18	43,6
11			19,5	22,6			20	50



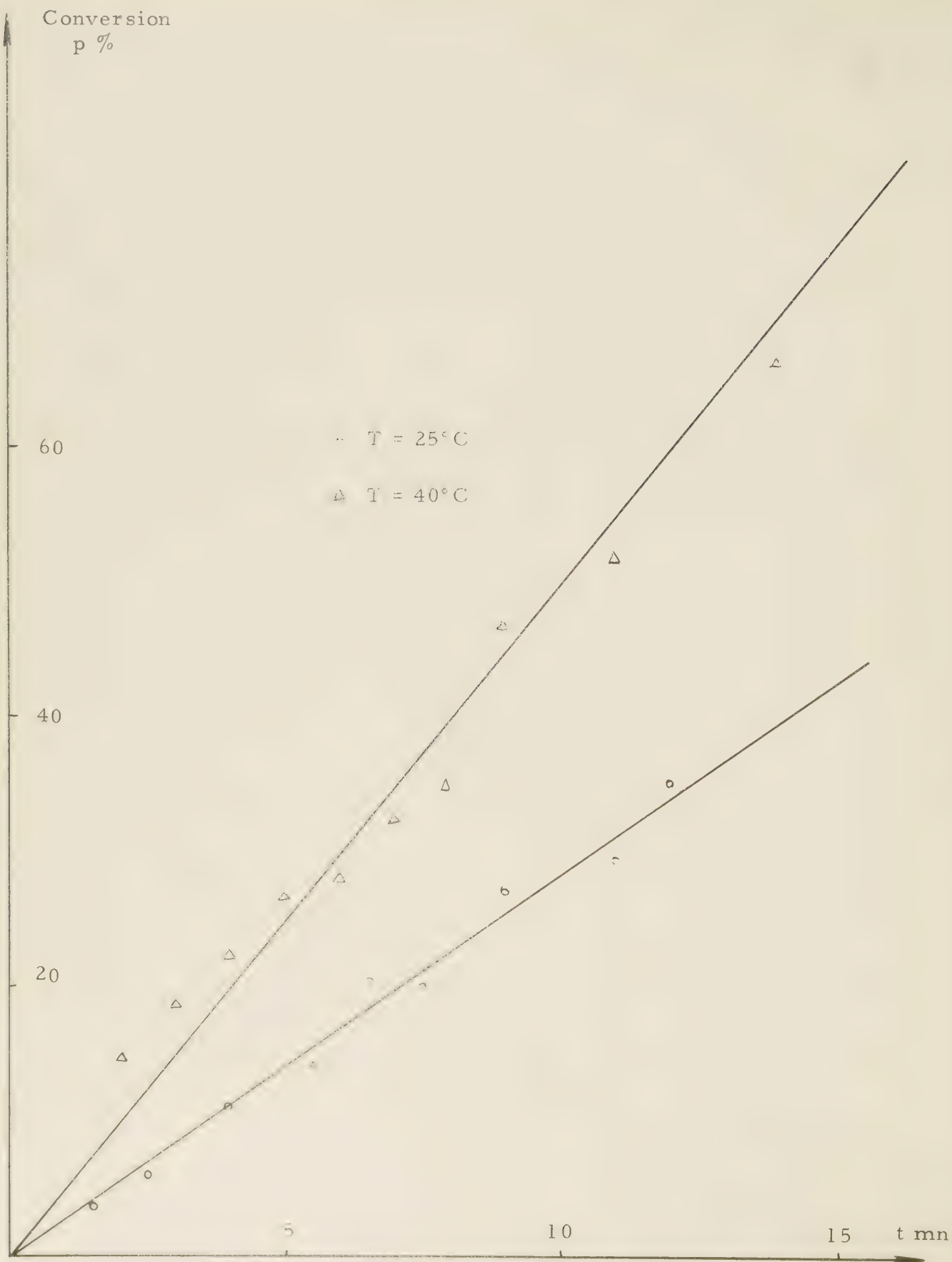


Fig. 14 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ($C_{22}K$)

TABLEAU n° 11

Résultats

	(I) = 1,10 g		(I) = 0,88 g		(I) = 0,66 g		(I) = 0,44 g	
	t min	p %	t min	p %	t min	p %	t min	p %
1	0,5	0	1	3,04	1	0	1	0
2	1,5	3,8	2,5	5,4	4,5	3,4	2	0
3	2,5	5,90	4	6,25	6	3,6	4	1,1
4	4	11,15	5	0,45	7,5	5,3	7,5	2,8
5	5,5	14,4	7	14,2	9	8	9	1,4
6	6,5	20,6	8	15,85	10,5	8,8	10,5	5,8
7	7,5	20,2	9	19,5	11,5	11	12	5
8	9	27,4	10	16,7	13	12,3	14	4,16
9	10	24,5	11	20,8			15,5	6,5
10	11	29,4	12,5	26,7			17,5	8,5
11	12	35	13,75	24,6			20	10

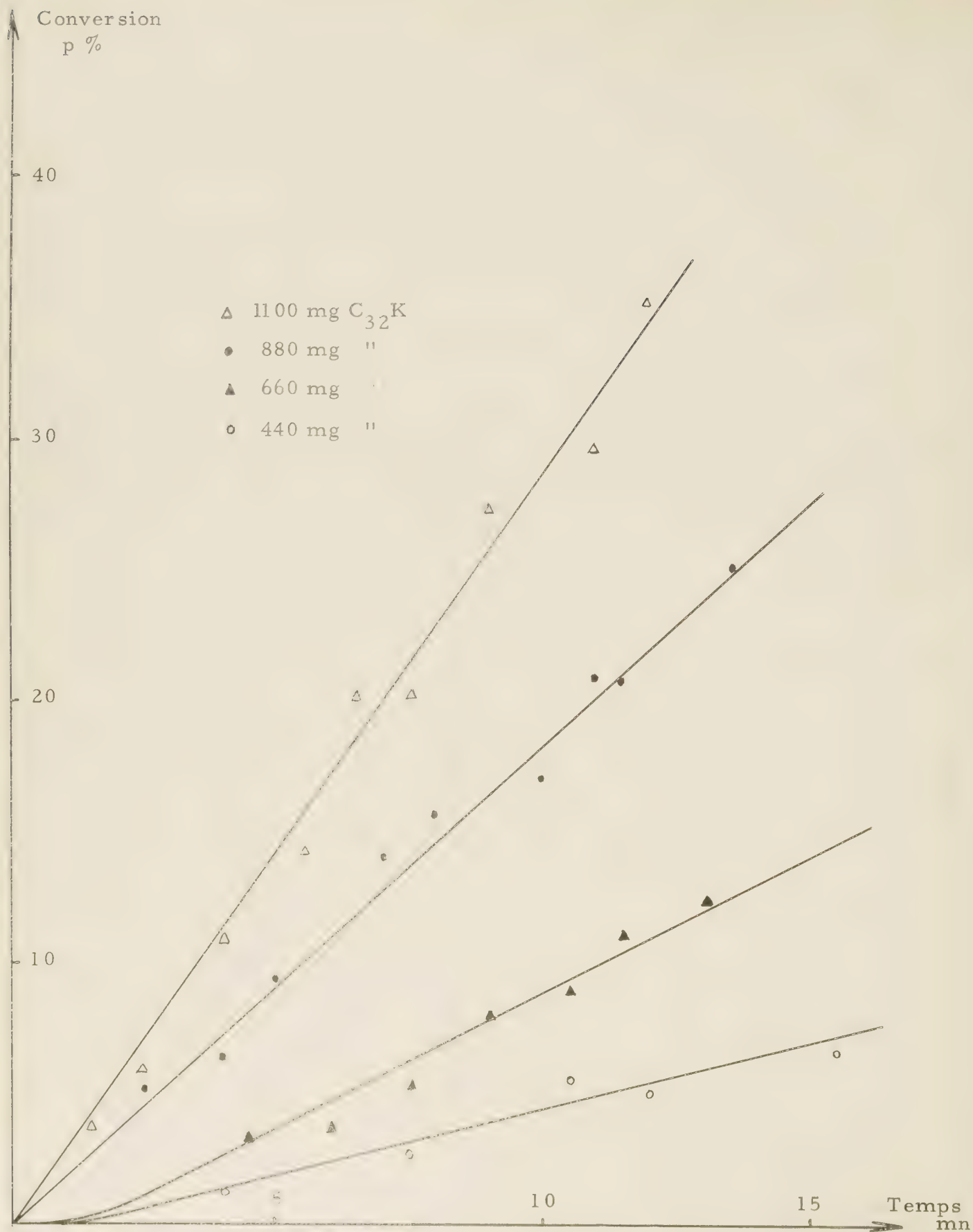


Fig. 17 Influence de la concentration en catalyseur

Ceci permet de mieux se rendre compte d'une particularité importante présentée par la variation du degré de conversion p en fonction du temps :

Dans tous les cas , p semble varier linéairement en fonction du temps jusqu'à des valeurs de 50 à 70 %, la période d'induction étant négligeable .

Cependant , l'établissement d'une loi de variation de la vitesse de polymérisation en fonction de (I) implique que les droites $p = f(t)$ soient déterminées avec une précision bien supérieure à celle que permet d'espérer la méthode utilisée. C'est pour cette raison que nous avons préféré abandonner la méthode des dosages pour entreprendre une étude dilatométrique. Par ailleurs, une autre cause d'erreur due à la nature du catalyseur n'avait pas encore été discernée au cours de ces essais. Il s'agit du fait qu'un catalyseur est difficilement reproductible. Nous en donnerons les raisons à propos de la méthode dilatométrique, en indiquant comment nous avons alors procédé.

CHAPITRE II

ETUDE DILATOMETRIQUE DE LA CINETIQUE DE POLYMERISATION DU STYRENE PAR $C_{32}K$

L'étude cinétique par dosage des liaisons vinyliques était caractérisée par la non-reproductibilité d'essais poursuivis dans des conditions supposées identiques. Les divergences d'un essai à l'autre étaient sûrement dues en majeure partie à la qualité variable du catalyseur, du monomère et du solvant utilisés.

La méthode dilatométrique étant extrêmement sensible, nous nous sommes particulièrement appliqués à éliminer ces divergences, en veillant à la reproductibilité de la préparation du catalyseur, du monomère et du solvant :

a) Les catalyseurs ont été préparés à partir d'une même solution de naphthalène-potassium fraîchement préparée. Nous avons vu en effet l'influence que pouvait avoir le vieillissement d'une telle solution lors de l'insertion (cf. 1° Partie Chapitre III). De plus, nous avons cru bon de normaliser les lavages au THF pour être sûr d'obtenir des cataly-

seurs de qualité constante. A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les quantités de solvant utilisées et le nombre de lavages effectués, en rapport avec la quantité de catalyseur préparé par action, pendant un temps t , d'un volume V d'une solution normale de naphthalène-potassium.

$C_{32}K$ mg	C mg	V cm^3	t h	Lavages
1100	1000	20	40	$5 \times 10 \text{ cm}^3$
550	500	10	40	$5 \times 10 \text{ cm}^3$
330	300	6	40	$5 \times 10 \text{ cm}^3$

b) Les échantillons de monomère étaient issus d'une même distillation.

c) Le solvant de lavage et de polymérisation provenait d'une même opération de dessiccation et d'un même flacon de stockage.

Ces précautions une fois prises, nous avons procédé à l'étude dilatométrique de la polymérisation. Nous nous sommes d'abord attachés à concevoir un appareil relativement simple dont nous donnons la description au paragraphe suivant. Après avoir établi l'équation dilatométrique permettant de relier la hauteur h du liquide au degré de conversion, nous avons étudié la variation de la vitesse de polymérisation avec les divers facteurs de la réaction (concentrations en $C_{32}K$ et en monomère, température, choix du solvant), et l'influence du degré de conversion sur les masses moléculaires.

A) APPAREILLAGE

Nous avons constaté dans le chapitre précédent que lors de la polymérisation du styrène par $C_{32}K$ en milieu THF, le degré de conversion p varie linéairement avec le temps jusqu'à des conversions d'au moins 50 %. Ce résultat expérimental nous a permis d'envisager une étude dilatométrique à l'aide d'un appareillage simple. En effet, la connaissance du temps zéro n'est plus indispensable vu que seules les pentes des droites $h = f(t)$ interviennent dans l'étude.

I°) Description - fig. 18

L'appareil comprend :

1) Une cuve en verre A de $43,3 \text{ cm}^3$, munie de deux robinets à boisseau à gros trous R_1 et R_2 , d'un rodage femelle RIN_2 , d'un agitateur magnétique m .

2) Un tube capillaire B gradué et muni d'un rodage s'adaptant sur la cuve.

3) Une ampoule C munie d'un robinet à voie large, destinée à contenir le solvant et le catalyseur.

II°) Remplissage

Avant remplissage les robinets et rodages sont soigneusement graissés et enduits de graphite très finement divisé. Le graphite de Ceylan régénéré par hydrolyse de $C_{24}K$ convient parfaitement et permet d'éliminer toute fuite. Toutes les parties de l'appareil sont purgées à l'azote pur et sec.

Juste avant d'être utilisé, le catalyseur est débarrassé de l'excès de naphthalène-potassium par lavages au THF selon les méthodes

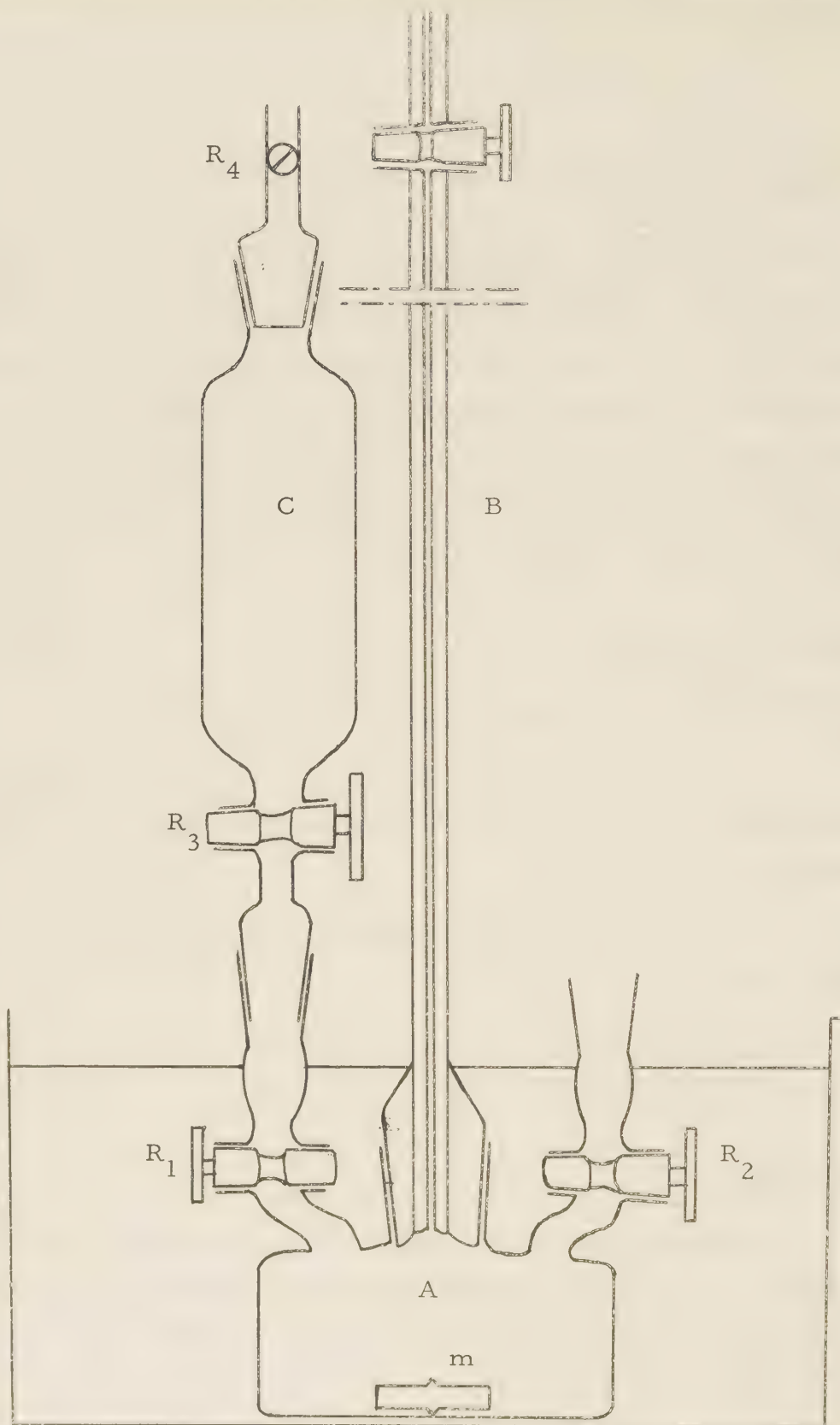


Fig. 18 - SCHEMA DU DILATOMETRE

normalisées indiquées plus haut, puis introduit dans l'ampoule C avec environ 50 ml de solvant. Cette opération se fait entièrement sous atmosphère inerte dans une boîte à gants.

Après avoir introduit le monomère par le robinet R_2 à l'aide d'une seringue, on fait couler le contenu de C en ouvrant R_1 et R_3 . Lorsque le niveau du solvant dans la cuve affleure le robinet R_2 , on ferme celui-ci. Après avoir vérifié l'absence de bulles, on fait monter le liquide dans la colonne dilatométrique en exerçant une faible pression d'azote en R_3 . On ferme alors R_1 .

On immerge le dilatomètre dans un bain thermostaté et l'agitation magnétique est mise en marche. Après deux minutes environ, l'ensemble atteint son équilibre thermique et l'on peut suivre la variation du niveau dans le capillaire en fonction du temps.

B) ETABLISSEMENT DE L'EQUATION DILATOMETRIQUE

Il s'agit d'établir la relation existant entre le degré de conversion p et le niveau de liquide h . Nous admettons les valeurs suivantes pour les densités du styrène et du polystyrène :

$$\text{styrène} = 0,907 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{polystyrène} = 1,050 \text{ g/cm}^3$$

Soit V_o le volume du styrène,

V_p le volume du styrène + polystyrène pour un degré de conversion p ,

m la masse de styrène introduite,

$$V_o = \frac{m}{0,907} \quad V_p = \left(\frac{1-p}{0,907} + \frac{p}{1,05} \right) m$$

La variation de volume peut alors s'écrire :

$$V_o - V_p = m p \left(\frac{1}{0,907} - \frac{1}{1,050} \right) = \frac{m p}{0,907} \cdot \frac{0,143}{1,050} = V_o \cdot p \cdot \frac{0,143}{1,050}$$

$$V_o - V_p = 0,136 V_o \cdot p$$

Pour une petite variation p , nous avons donc :

$$\Delta V = 0,136 V_o \Delta p$$

Cette variation de volume se mesure par la variation de hauteur dans le tube dilatométrique. Soit S la section de celui-ci et h la variation de niveau :

$$\Delta V = S \Delta h = 0,136 V_o \Delta p$$

$$\text{d'où} \quad \Delta h = 0,136 \frac{V_o}{S} \cdot \Delta p$$

L'étalonnage du capillaire a donné :

$$S = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$\Delta h = \frac{0,136}{1,71 \cdot 10^{-2}} \Delta p V_o$$

soit

$$p = 0,1255 \frac{\Delta h}{V_o}$$

avec Δh en cm
 V_o en cm^3

C) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR (I) SUR
LA VITESSE DE POLYMERISATION

Les différents essais ont été menés avec la même quantité de styrène $V_o = 5 \text{ cm}^3$. Ceci nous conduit à l'équation :

$$\Delta p = 0,025 \Delta h ,$$

le solvant étant le tétrahydrofurane anhydre (H_2O) $< 20 \text{ ppm}$). Pour un certain nombre d'essais, la température de polymérisation avait été fixée à 30°C , pour les autres à 25°C .

Les masses de catalyseur utilisées, calculées à partir de la masse de graphite avant insertion, variaient entre 330 et 770 mg de C_{32}K (correspondant respectivement à 300 et 700 mg de graphite).

Les courbes dilatométriques sont représentées sur les figures 19a , 19b, 19c , 19d. Les pentes de ces courbes sont ensuite consignées dans le tableau XII.

Afin de déterminer la loi de variation de $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ en fonction de (I), nous avons porté $\log \frac{\Delta p}{\Delta t}$ en fonction de $\log (I)$. Les points correspondants définissent une droite de pente sensiblement égale à 1 .
(fig. 19-c).

On peut donc conclure que $\frac{\Delta p}{\Delta t}$, donc la vitesse de polymérisation est une fonction linéaire de (I) :

$v = k (I)$

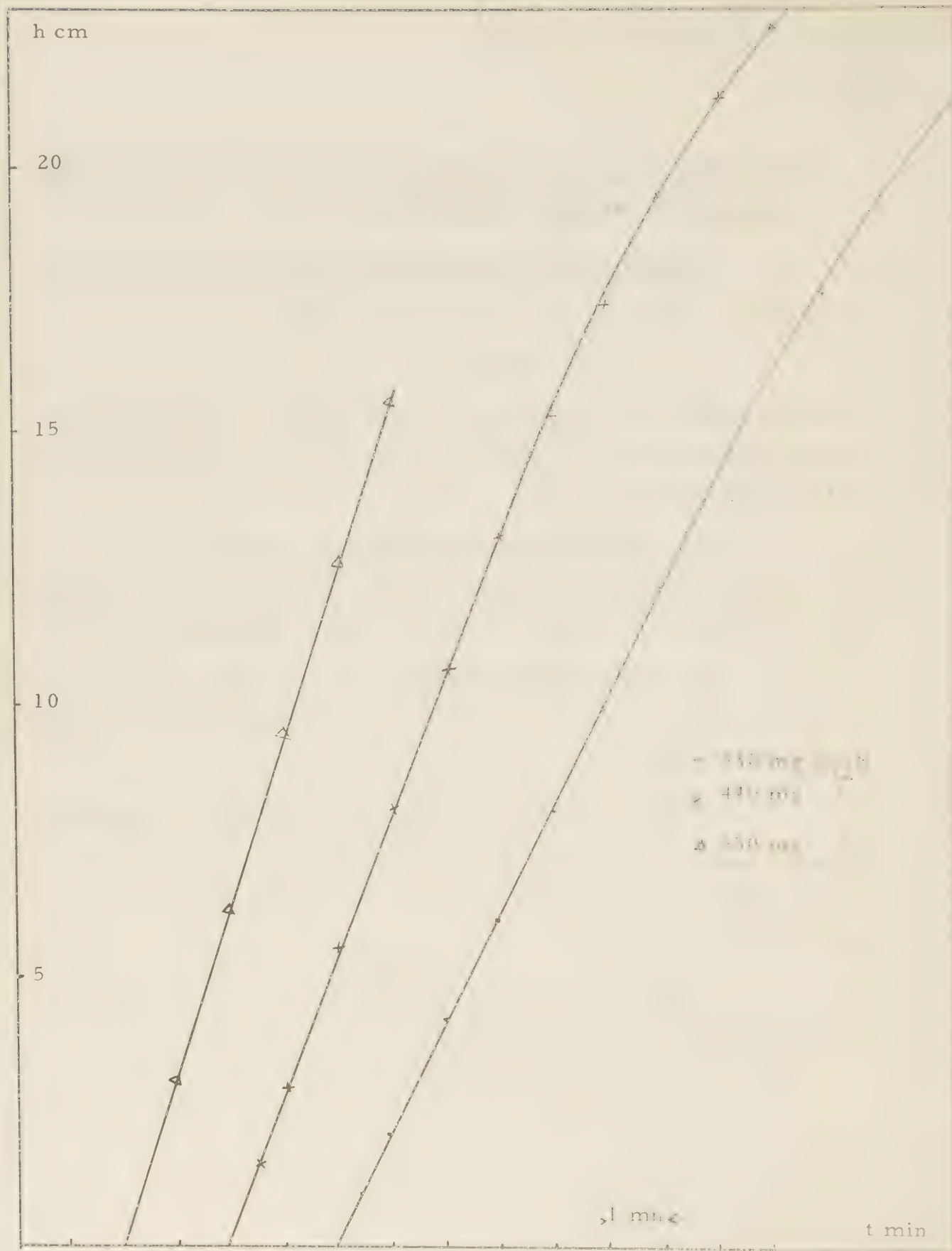


Fig. 19-a INFLUENCE DE (I) A 30°C

$V_0 = 5 \text{ ml}$

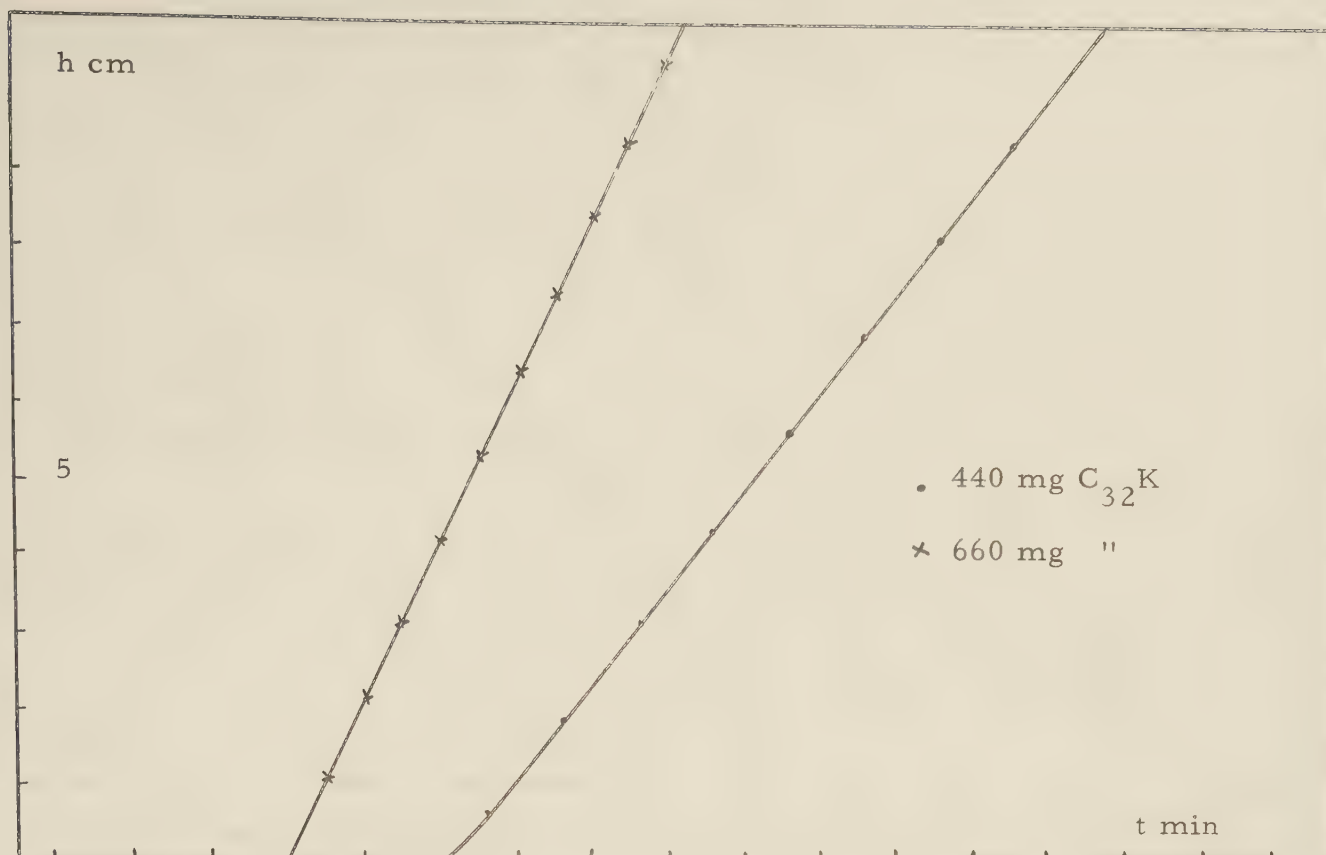


Fig. 19-b INFLUENCE DE (I) A 25°C

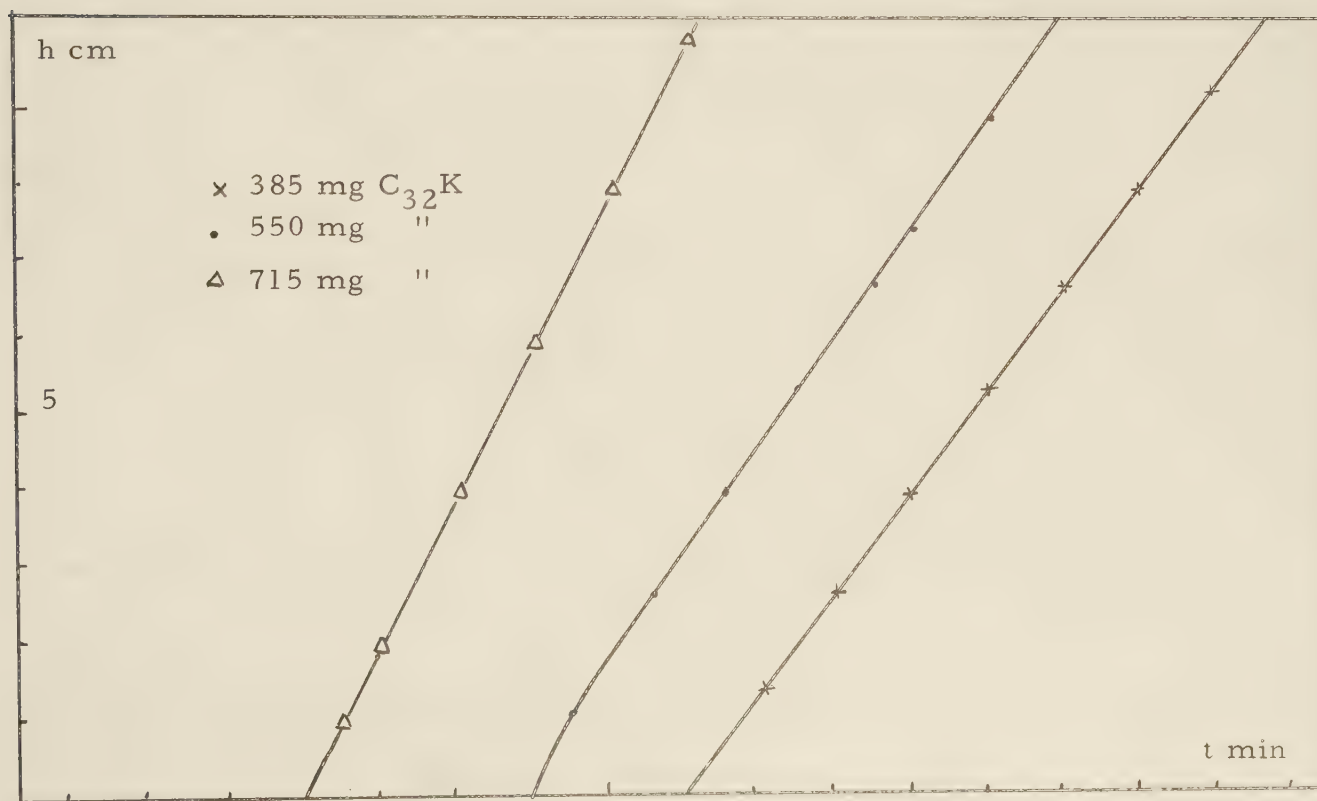


Fig. 19-c INFLUENCE DE (I) A 25°C

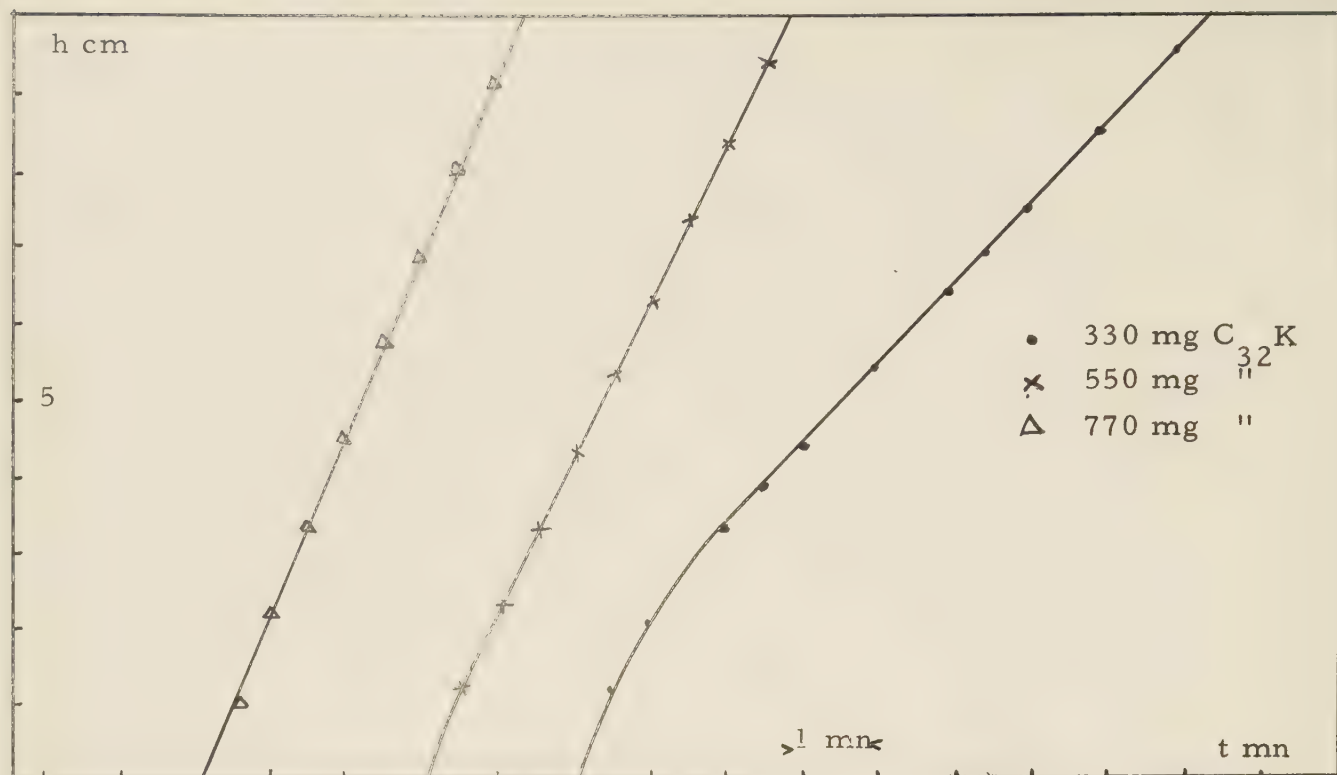


Fig 19-d Influence de (I) à 25°C $V_0 = 5$ ml

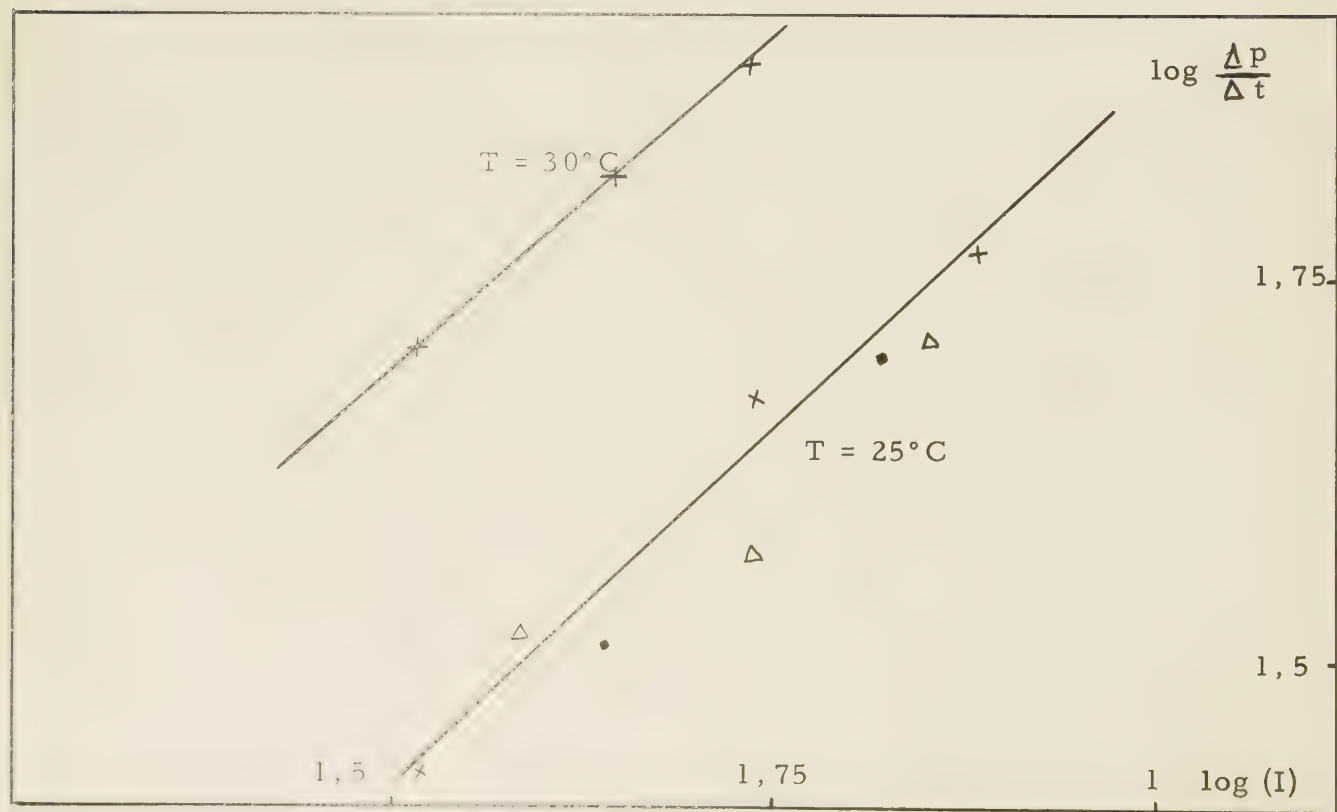


Fig. 19-e $\log \frac{\Delta P}{\Delta t} = f(\log (I))$

		$(I)_g$	$\log(I)$	$\frac{\Delta h}{\Delta t} \text{ cm/mn}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t} 10^2$	$\log \frac{\Delta p}{\Delta t}$
$T = 30^\circ\text{C}$	Fig. 19a)	0,330	$\overline{1,518}$	2,0	0,505	$\overline{1,703}$
		0,440	$\overline{1,644}$	2,60	0,655	$\overline{1,816}$
		0,550	$\overline{1,740}$	31	0,780	$\overline{1,892}$
$T = 25^\circ\text{C}$	Fig. 19b)	0,440	$\overline{1,642}$	1,265	0,319	$\overline{1,504}$
		0,660	$\overline{1,820}$	2,0	0,505	$\overline{1,703}$
	Fig. 19c)	0,385	$\overline{1,585}$	1,30	0,328	$\overline{1,516}$
		0,550	$\overline{1,740}$	1,47	0,371	$\overline{1,569}$
		0,715	$\overline{1,854}$	2,0	5,505	$\overline{1,703}$
	Fig. 19d)	0,330	$\overline{1,518}$	1,05	0,265	$\overline{1,423}$
		0,770	$\overline{1,886}$	2,30	0,580	$\overline{1,764}$
		0,550	$\overline{1,740}$	1,9	0,480	$\overline{1,680}$

TABLEAU XII

D) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MONOMERE SUR LA VITESSE DE POLYMERISATION

Dans cette étude, la concentration en catalyseur a été maintenue constante et égale à 330 mg $C_{32}K$. Nous avons fait varier le volume de monomère V_o entre 4 cm³ et 10 cm³, dans trois séries d'essais à 25°C.

L'étude de la variation de v en fonction de (M_o) a été ramenée à celle de $\frac{\Delta h}{\Delta t}$ en fonction de V_o . En effet, d'après l'équation (1) :

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = k \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot V_o$$

$$\text{Or } \frac{\Delta p}{\Delta t} = - \frac{1}{(M_o)} \cdot \frac{dM}{dt} = - \frac{1}{(M_o)} \cdot v = \frac{k'}{V_o} \cdot v$$

puisque (M_o) est proportionnel à V_o .

$$\text{Donc } \frac{\Delta h}{\Delta t} = \frac{k k'}{V_o} \cdot V_o v = K v$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = K v \quad (2)$$

Les courbes dilatométriques $h = f(t)$ sont représentées en fig. 20-a, b et c. Les valeurs des pentes $\frac{\Delta h}{\Delta t}$, déterminées sur ces courbes, sont consignées dans le tableau XIII. (Ces pentes ont été évaluées sur les parties rectilignes des courbes ; les parties incurvées correspondent à la mise en température du dilatomètre).

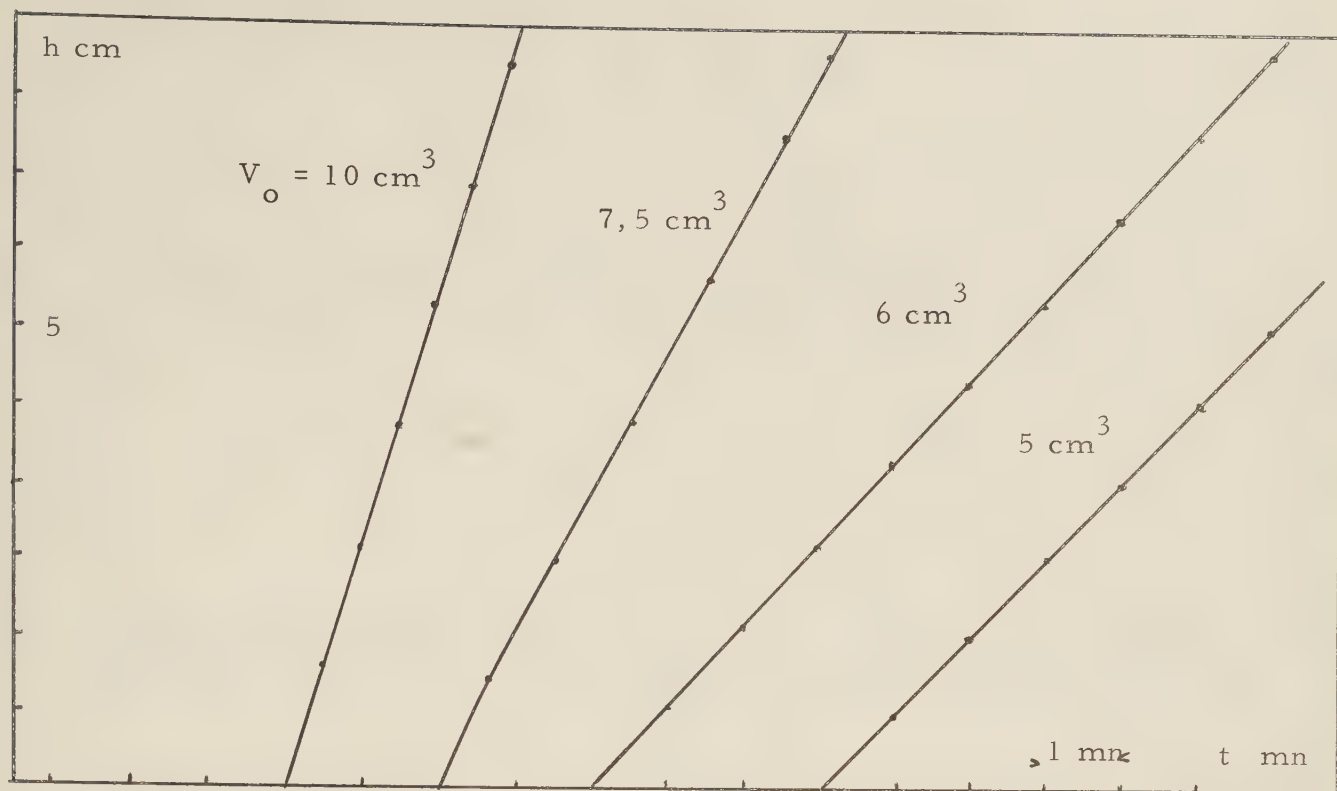


Fig. 20-a Influence de M_o à 25°C $I = 330 \text{ mg C}_{32}\text{K}$

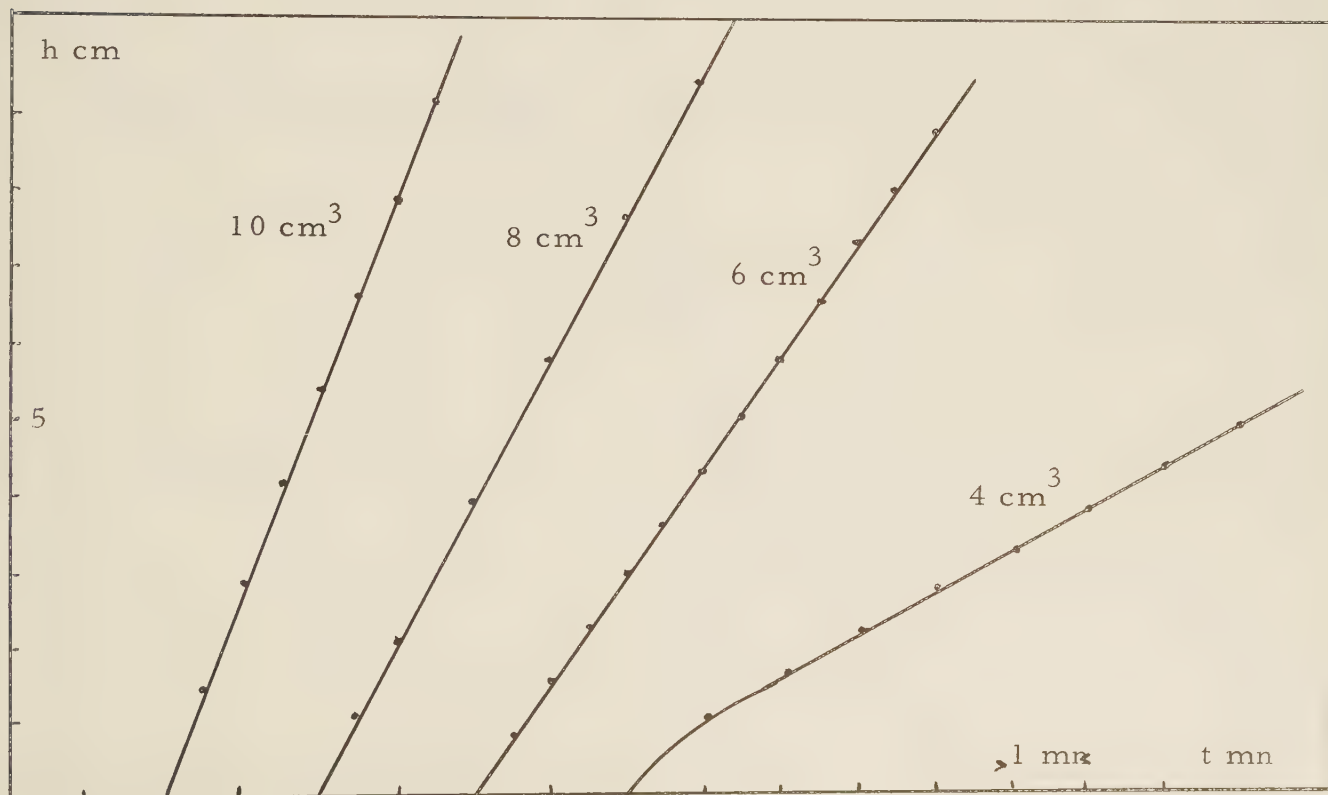


Fig. 20-b

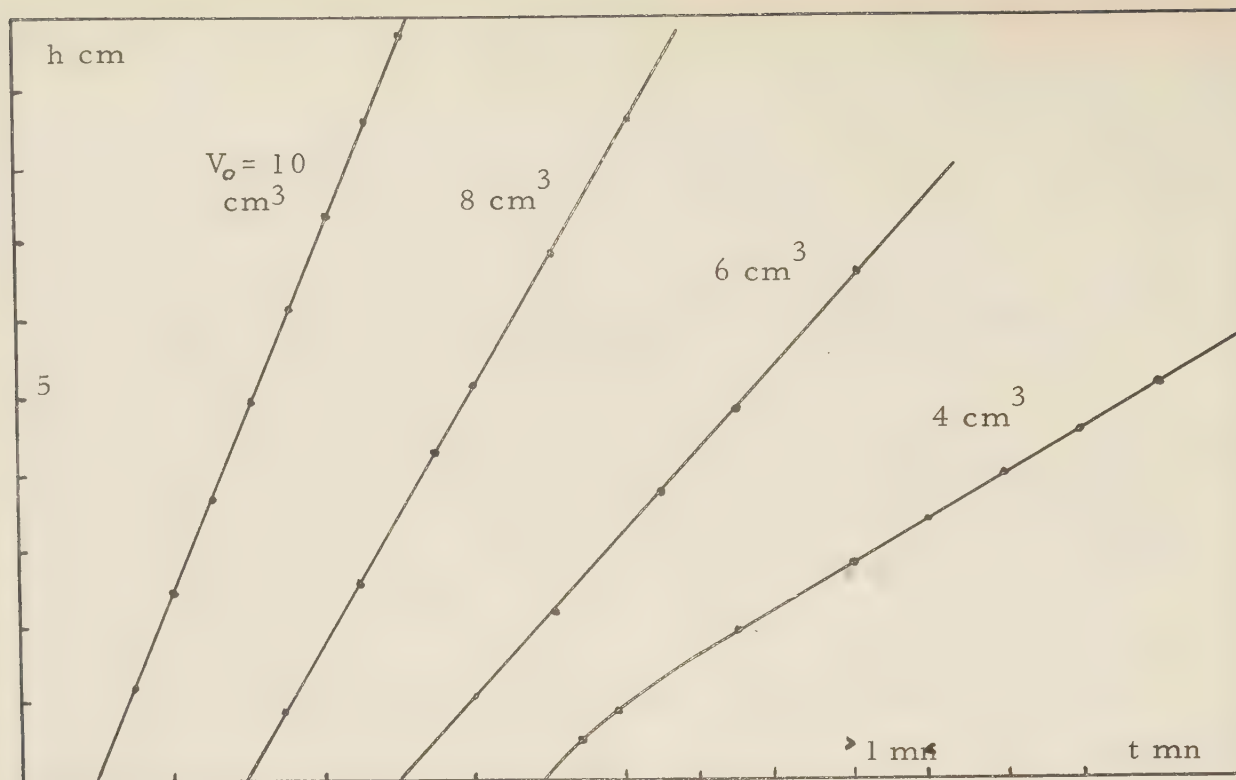


Fig. 20-c

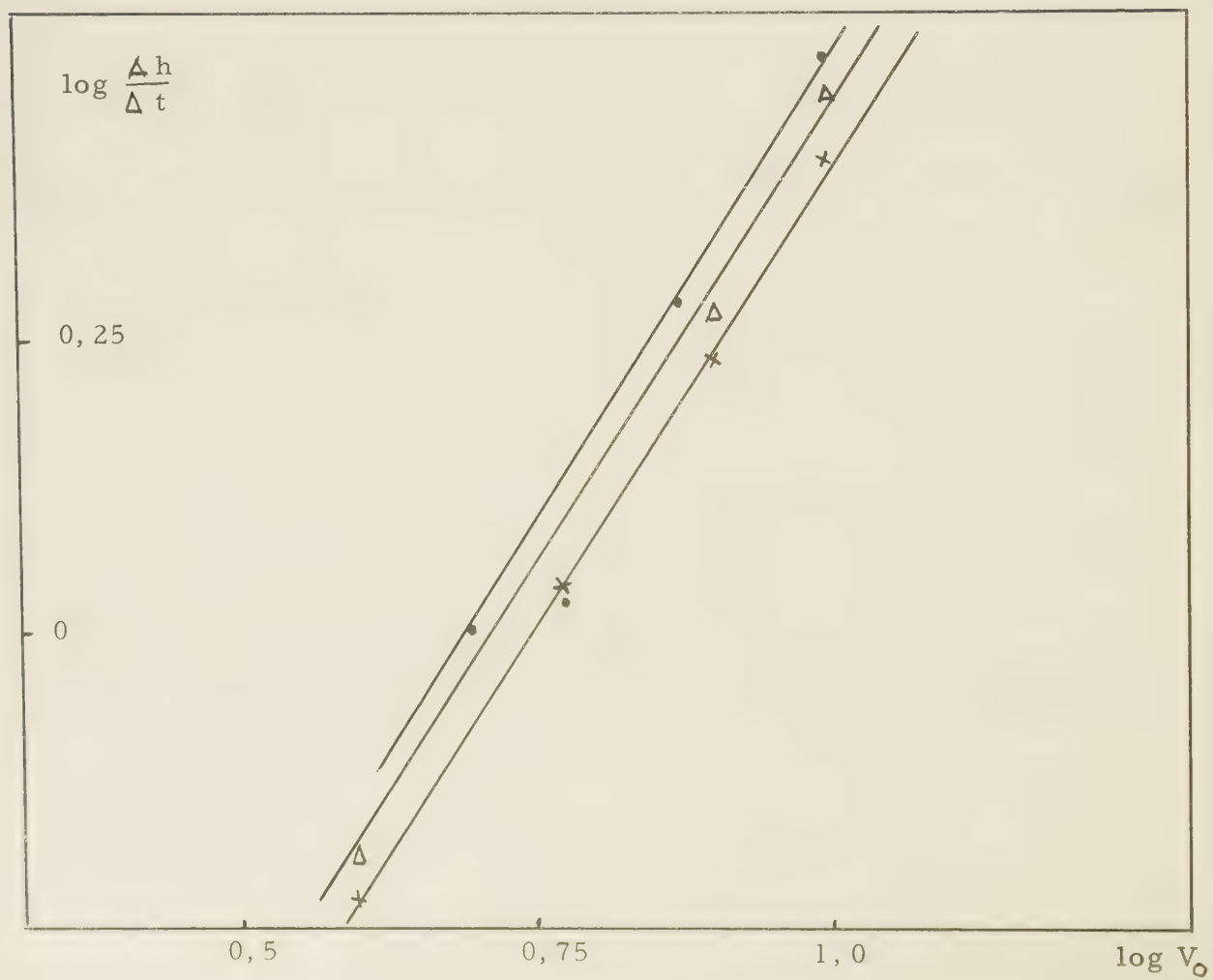


TABLEAU XIII

Séries	V _o ml	log V _o	$\frac{\Delta h}{\Delta t}$ cm/mn	log $\frac{\Delta h}{\Delta t}$
<u>1</u> 22.10.64	5	0,699	1,00	0,00
	6	0,778	1,08	0,034
	7,5	0,875	1,85	0,267
	10	1	3,1	0,492
<u>2</u> 26.10.64	4	0,602	0,65	1,812
	6	0,778	1,45	0,161
	8	0,903	1,85	0,267
	10	1	2,55	0,460
<u>3</u>	4	0,602	0,60	1,778
	6	0,778	1,1	0,0415
	8	0,903	1,75	0,243
	10	1	2,5	0,398

En portant les valeurs $\log \frac{\Delta h}{\Delta t}$ en fonction de $\log V_o$, on constate que les points sont alignés sur des droites de pente 1,5 environ (figure 20-d). Rappelons que les trois séries d'essais correspondent à des catalyseurs légèrement différents, préparés par la même méthode mais à des époques différentes. Il ne peut être question de les comparer entre eux. Nous nous bornons à constater que les trois droites obtenues sont parallèles, ce qui nous permet de conclure que la pente de chaque droite est de 1,5.

Donc : $\frac{\Delta h}{\Delta t} = k V_o^{3/2}$ et en tenant compte de l'équation (2) :

$$v = k' (M_o)^{3/2}$$

Remarque :

Il est intéressant de signaler ici les résultats des travaux d'OTTO et PARRAVANO (34). Très récemment, ces auteurs ont polymérisé le styrène par le système catalytique $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ dans le benzène. Ils ont trouvé que la vitesse variait linéairement avec le temps jusqu'à des taux de conversion très élevés et qu'elle était également proportionnelle à $(M)^{3/2}$, amorçage et propagation ayant lieu simultanément dans toute la zone linéaire.

Notre étude nous permet de tirer une conclusion analogue ; nous proposerons d'ailleurs un mécanisme de polymérisation tenant compte de cette particularité, en dernière partie de ce travail.

E) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE POLYMERISATION

Dans ce cas, nous n'avons fait varier que la température, les concentrations initiales en catalyseur et en monomère restant constantes :

$$(I) = 550 \text{ mg } C_{32}K$$

$$V_o = 5 \text{ cm}^3$$

Solvant = THF

Les courbes $h = f(t)$ de la figure 21-a traduisent les résultats obtenus. Les pentes de ces courbes ainsi que les logarithmes correspondants sont consignés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

$\frac{\Delta h}{\Delta t} \text{ cm/mn}$	$\log \frac{\Delta h}{\Delta t}$	$\theta \text{ } ^\circ\text{C}$	$T \text{ } ^\circ\text{C}$	$10^3/T \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
0,40	$\overline{1},602$	20	293	3,415
0,62	$\overline{1},792$	24	297	3,370
1,15	0,065	28	301	3,322
1,50	0,176	32	305	3,281

La représentation $\log \frac{\Delta h}{\Delta t} = f(1/T)$ est une droite (fig. 21-b). Donc l'influence de la température vérifie bien l'équation d'ARRHENIUS (35) et, à partir des résultats ci-dessus, il est possible

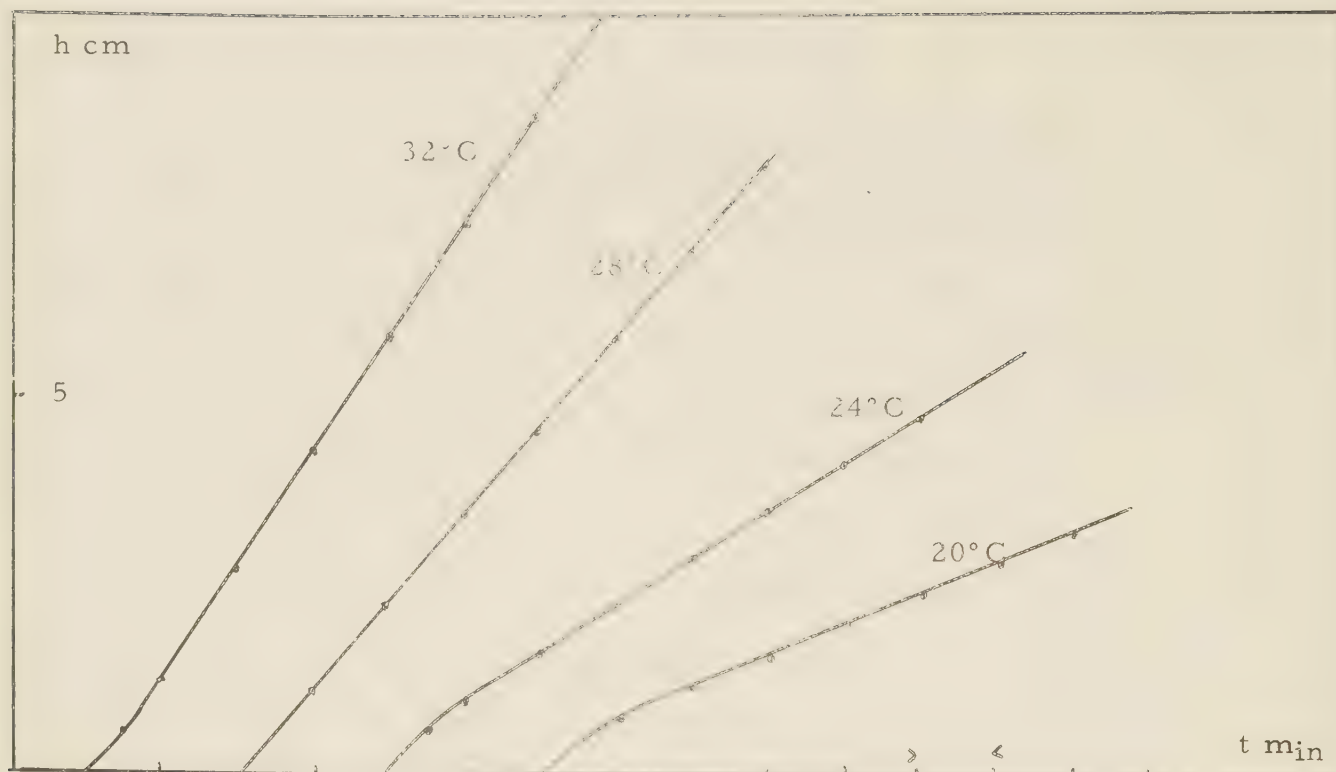


Fig. 21-a Influence de la température

(I) = 550 mg $C_{32}K$ $V_o = 5$ ml

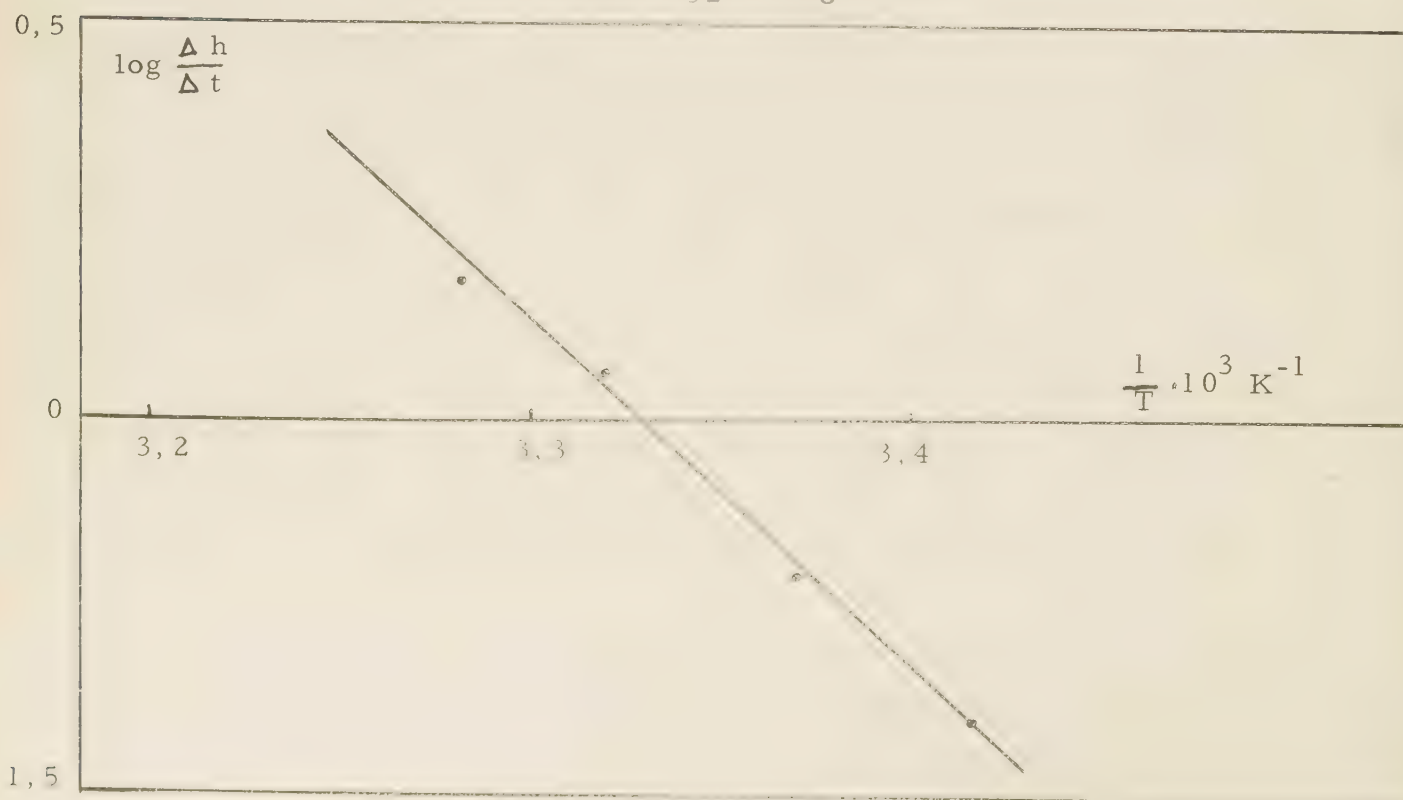


Fig. 21-b Diagramme d'Arrhénius

de déterminer l'énergie d'activation E du styrène amorcé par $C_{32}K$ dans le tétrahydrofuranne.

D'après l'équation d'Arrhenius :

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{donc} \quad \log \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{2,393 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

k_1 et k_2 étant les constantes de vitesse aux températures T_1 et T_2 ;

$$v_1 = k_1 (M)^a (I)^b$$

$$v_2 = k_2 (M)^a (I)^b$$

En divisant membre à membre, nous obtenons l'équation

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{ou}$$

$$\frac{\frac{\Delta h_1}{\Delta t}}{\frac{\Delta h_2}{\Delta t}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Repassons à l'équation d'Arrhénius :

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \log \frac{\frac{\Delta h_1}{\Delta t}}{\frac{\Delta h_2}{\Delta t}} = \frac{E}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Dans notre cas les valeurs numériques, tirées du tableau XIV, sont les suivantes :

$$T_1 = 305^\circ K ; \frac{\Delta h_1}{\Delta t} = 1,50$$

avec $R = 1,98 \text{ cal}/^\circ/\text{mole}$

$$T_2 = 293^\circ K ; \frac{\Delta h_1}{\Delta t} = 0,40$$

$$\text{Donc : } \log \frac{1,50}{0,40} = \frac{E}{4,606} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{305} \right)$$

Soit :

$$E = 20 \text{ kcal/mole}$$

Il faut remarquer qu'il s'agit là d'une énergie globale d'activation.

F) INFLUENCE DU SOLVANT

Tous les solvants ont été desséchés par double distillation sur sodium afin de ramener leur taux d'humidité entre 10 et 20 ppm.

Ont été utilisés : benzène, tétrahydrofuranne, cyclohexane, hexane et tétrachlorure de carbone, avec les données constantes suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{(I) = 550 mg } C_{32}K &) \\ &) \quad T = 25^{\circ}C \\ V_o = 8 \text{ cm}^3 \text{ de styrène} &) \end{array}$$

La figure 22 permet de se rendre compte que la vitesse de polymérisation est :

- du même ordre de grandeur dans le benzène et le THF,
- faible dans le cyclohexane,
- nulle dans l'hexane, ce qui peut s'expliquer par l'insolubilité du polymère dans ce solvant,
- nulle dans CCl_4 .

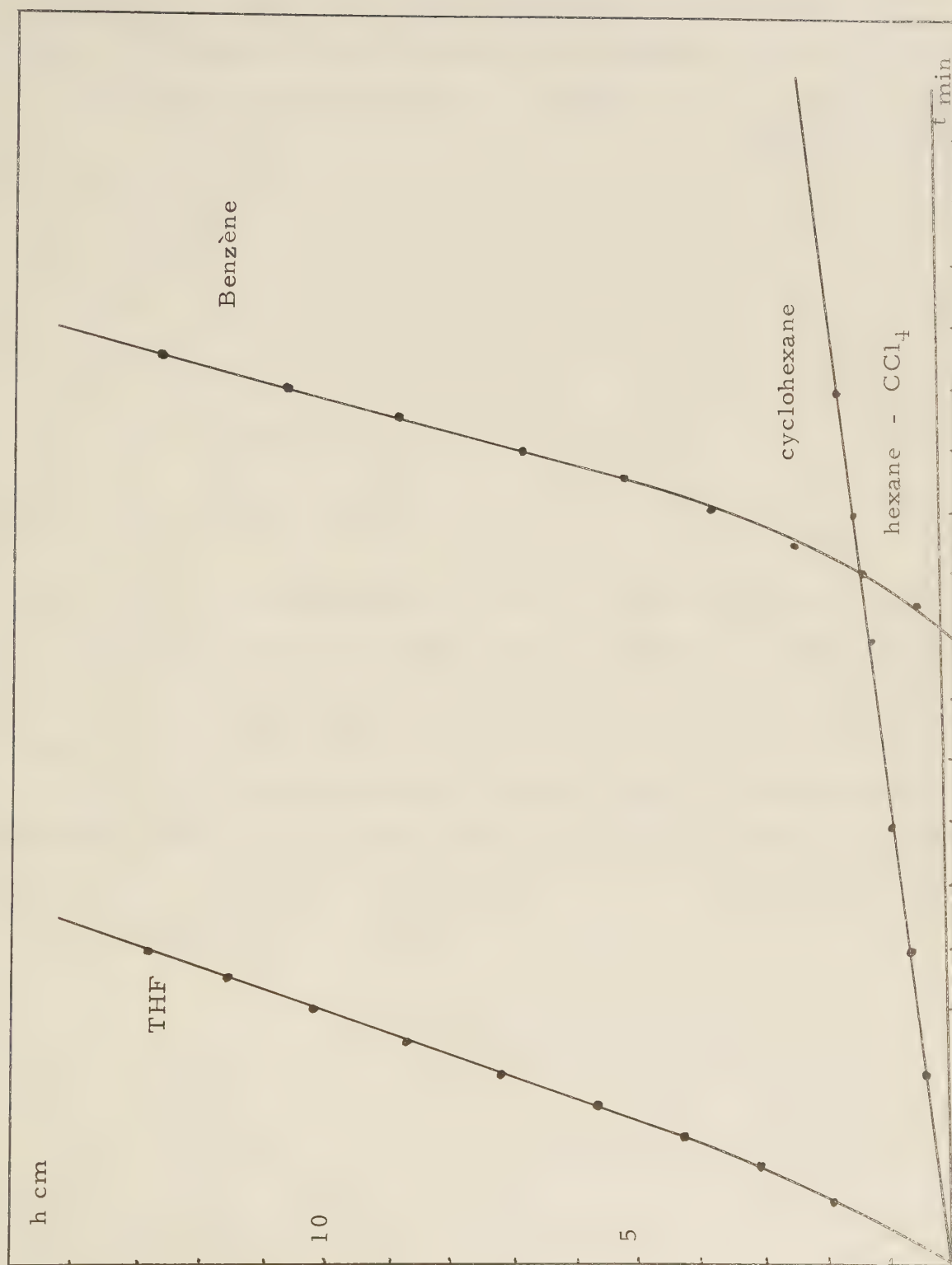


Fig. 22 - Influence du solvant (I) = 550 mg

$V_0 = 8 \text{ cm}^3$ $T = 25^\circ \text{C}$

Les déterminations des masses moléculaires moyennes en poids des polystyrènes préparés dans le THF et le benzène et avec les mêmes concentrations en catalyseur et en monomère ont conduit aux résultats suivants :

TABLEAU XV

(I) _g	V _o cm ³	T°C	t min	Solvant	M _w .10 ⁻⁶
0,550	8	25	10	THF 35 cm ³	3,38
0,550	8	25	10	C ₆ H ₆ 35 cm ³	1,09

Il apparaît donc que les polymérisations dans le THF, solvant polaire, conduisent à des masses beaucoup plus grandes que dans le benzène. Il est assez étonnant que l'on obtienne des vitesses comparables de polymérisation pour le benzène et le tétrahydrofurane alors que les masses moléculaires sont au contraire nettement différentes. Nous exploiterons ce phénomène lors de la discussion du mécanisme de polymérisation (Cf 5° partie).

G) INFLUENCE DU TEMPS DE POLYMERISATION SUR LA MASSE MOLECULAIRE DES POLYMERES

Nous avons entrepris cette étude afin de pouvoir éventuellement expliquer les masses moléculaires élevées des polymères préparés (cf 2ème partie, Chapitre III). Elle a été réalisée à l'aide de l'appareillage représenté sur la figure 14.

1) Conditions de polymérisation

$C_{32}K$	: 880 mg	)		
		)		
Styrène	: 10 cm ³	)	100 cm ³	T = 25°C
		)		
Solvant	: THF	)		

Les échantillons prélevés au cours de la polymérisation ont été étudiés par diffusion de la lumière verte ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$)

2) Résultats

Les masses moléculaires trouvées sont portées dans le tableau XVI et représentées graphiquement en fonction du temps sur la figure 23. Celle-ci met nettement en évidence la croissance de $\overline{M}_w$ avec le temps et par conséquent avec la conversion p.

TABEAU XVI

t_{min}	10	13	15	18
$M_w \cdot 10^{-6}$	2,01	2,60	3,21	4,20

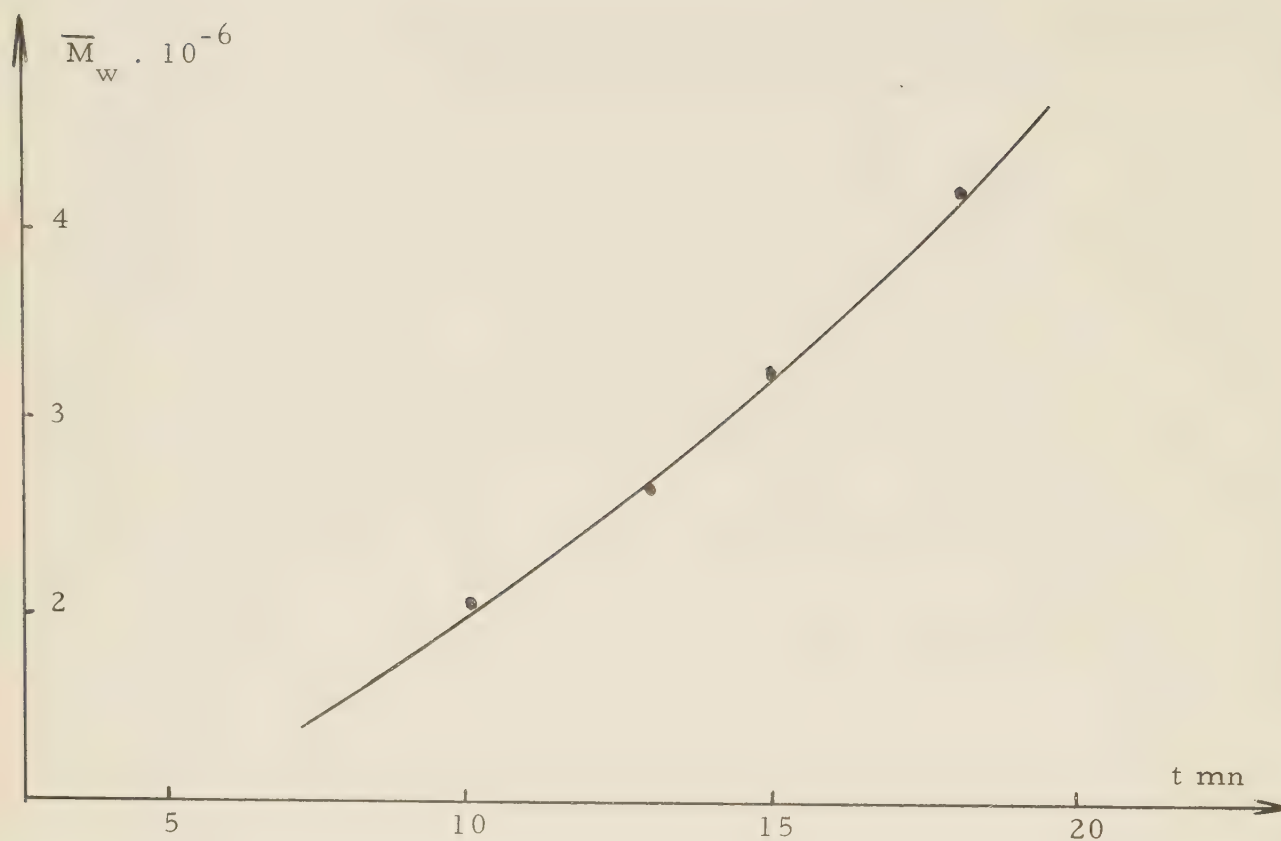


Figure 23

Ce résultat expérimental est très important car il implique qu'il ne se produit aucune réaction d'arrêt et constitue lui aussi un élément précieux pour la proposition d'un mécanisme de polymérisation.

CONCLUSIONS DE LA TROISIEME PARTIE

Le résultat important qu'il faut souligner dans les expériences précédentes réside dans la linéarité des variations $V_P = f(t)$, V_P étant la vitesse de polymérisation. Celle-ci pourrait s'expliquer de la façon suivante : la partie rectiligne ne correspond pas à un seul type de réaction mais à l'effet simultané de l'amorçage et de la propagation. D'une part cet effet peut très bien être contre-balancé par l'amorçage de nouvelles chaînes de telle façon que dans un certain domaine il semble exister un état de régime apparent. Il est évident qu'en fin de conversion, la polymérisation doit s'arrêter par manque de monomère.

Les autres résultats expérimentaux mettant en évidence l'influence du solvant et de la température constituent autant d'éléments utiles à la proposition d'un mécanisme. D'autres, non moins utiles, seront fournis par l'étude des polymérisations diéniques qui constitue la suite de ce travail.

QUATRIEME PARTIE

POLYMERISATION DU BUTADIENE

ET DE L'ISOPRENE PAR $C_n Me$

Les travaux de BEINERT ont montré que les composés d'insertion du potassium défavorisent les enchaînements 1-4 dans les polymérisations du butadiène et de l'isoprène, autant en masse qu'en solution dans le cyclohexane (21). Nous avons entrepris une étude analogue afin de savoir si l'on aboutit à des résultats identiques et surtout si les insertions de lithium, jusqu'ici non étudiées, ne favorisent pas d'autres enchaînements. On sait en effet que le lithium métallique et les organolithiens entraînent une stéréospécificité particulière dans les polydiènes.

CHAPITRE I

ETUDE DES POLYBUTADIENES

Dans cette étude, nous nous sommes proposé de préparer des polybutadiènes dans des conditions variables de concentration et de température. Une fois préparés, les divers échantillons ont été soumis à l'analyse infra-rouge et à la diffusion de la lumière.

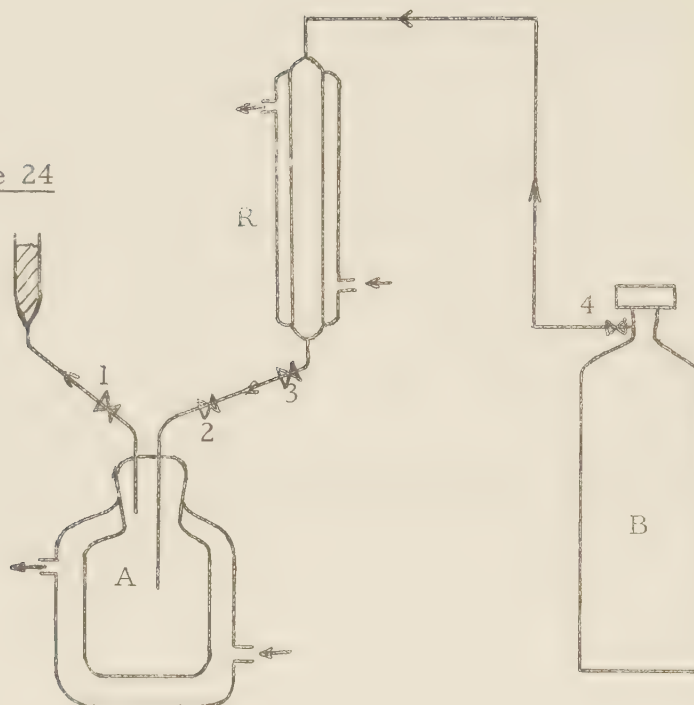
I°) PREPARATION DES POLYMERES

1) Mode opératoire

Nous avons utilisé l'appareillage représenté sur la figure 24 ci-contre, et manipulé comme suit :

Le catalyseur, une fois isolé, est introduit, sous boîte à gants, avec le volume de solvant désiré dans le réacteur en verre épais à double enveloppe. Après avoir taré le réacteur et son contenu, on le branche sur l'extrémité du réfrigérant R . La bouteille B contient du butadiène "spécial purity" de la Philips Petroleum Company qui ne nécessite aucun traitement préalable.

Figure 24



Les robinets 1, 2, 3 et 4 étant ouverts, on envoie un léger courant de butadiène gazeux afin de purger toute l'installation, après quoi on établit dans la double enceinte de A et de R une circulation de méthanol refroidi à -20°C . Le butadiène se condense en A et, quand le volume recueilli est jugé suffisant, on ferme B et les robinets 4, 3, 2 et 1. Le réacteur est alors isolé du reste de l'installation et taré à nouveau afin de déterminer le poids exact de butadiène introduit. Après l'avoir fixé sur un agitateur mécanique, il est porté à température voulue à l'aide d'une circulation de liquide dans la double enveloppe A.

Au bout de temps variables suivant les conditions imposées, on obtient généralement une masse noire très visqueuse. Le réacteur est alors ouvert et la polymérisation arrêtée par addition d'un peu de méthanol. Dans le cas de masses très visqueuses, il est nécessaire de diluer préalablement la solution par addition de toluène. Un peu de N-phényl- β -naphthylamine, ajoutée dès l'ouverture du réacteur, permet de préserver

le polymère formé, de l'action de l'oxygène de l'air. Ce polymère est enfin isolé du graphite régénéré par centrifugation à 6.000 tours/minute, précipitation dans le méthanol et séchage ultérieur à 60°C sous vide pendant 24 heures.

2) Conditions expérimentales

Plusieurs polymérisations ont été effectuées, en masse et en solution dans le cyclohexane, avec les catalyseurs suivants : $C_{32}K$, $C_{24}K$, $C_{40}Li$, $C_{16}Li$. En ce qui concerne la variation des autres conditions expérimentales, nous avons joué surtout sur la quantité de monomère et la température de polymérisation.

Nous avons porté dans le tableau XVII les numéros des essais ainsi que les conditions expérimentales correspondantes : nature et concentration du catalyseur, concentrations du monomère et du solvant, temps de réaction.

3) Résultats

Ils figurent dans le tableau XVII où nous désignons par p le taux de conversion %, défini par le rapport du poids de polybutadiène recueilli au poids de monomère au départ.

TABLEAU XVII

N°	C _n Me	C _n Me	M ₀ g	solvant cm ³	T °C	t _h	p %
201	C ₄₀ Li	2000	1	50	40	0-40'	57
202	C ₁₀ Li	2400	15	50	45	0-40'	15
203	C ₁₆ Li	2000	24	0	20	20	17
207	C ₁₆ Li	2000	18	50	0	18	0
204	C ₃₂ K	2200	18	50	40	0-05'	100
209	C ₃₂ K	2200	9	50	5	18	100
206	C ₂₄ K	2280	20	50	0	6	40
208	C ₂₄ K	2280	15	50	20	10	88

a) D'après ces résultats, on constate que les polymérisations amorcées par C₃₂ K et C₄₀ Li sont bien plus rapides que celles amorcées par C₂₄ K et C₁₆ Li. Il semble donc que les insertions du graphite de Madagascar soient meilleurs catalyseurs que celles du graphite de Ceylan. La raison de cette différence pourrait se trouver dans la taille des particules dans les deux cas. Les composés d'insertion dans les grosses paillottes de graphite de Madagascar résistent bien mieux à une hydrolyse (humidité dans le solvant) que ceux du graphite de Ceylan.

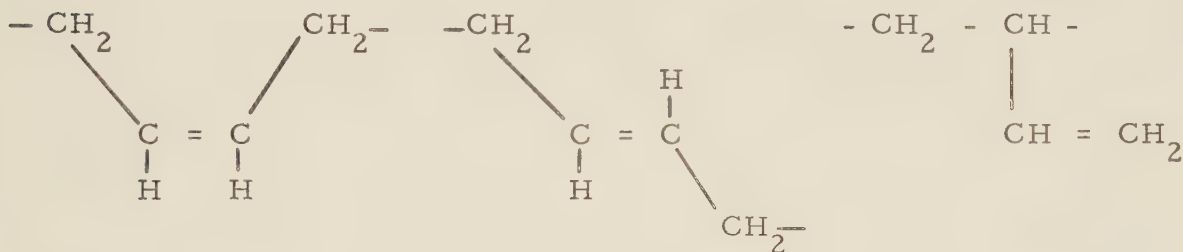
b) L'influence de la température se manifeste nettement : la polymérisation amorcée par C₃₂ K, relativement lente à 5°C. devient explosive vers 40°C. De même les polymérisations en solution, amorcées par C₁₆ Li, conduisent à des conversions de 30 % à 45 % au bout d'une heure alors qu'à 0°C aucune polymérisation n'a lieu.

c) Les polymérisations semblent se dérouler bien plus lentement en masse qu'en solution comme le montre la comparaison des essais 201 et 202 avec l'essai 203.

II°) ETUDE STRUCTURALE INFRAROUGE

1°) Principe

La polymérisation du butadiène peut conduire à trois formes différentes d'enchaînement :



1 - 4 cis

1 - 4 trans

1 - 2 (vinyle)

Le principe de détermination de ces trois enchaînements par spectrographie infrarouge est basé sur la loi de Lambert Beer :

$$I = I_o e^{-Kcl} \quad \text{ou} \quad D = \text{Log} \frac{I_o}{I} = Kcl$$

où on désigne par :

I : l'intensité transmise

I_o : l'intensité incidente

D : la densité optique

c : la concentration de l'échantillon

l : l'épaisseur de la cellule de mesure

K : le coefficient d'extinction caractéristique de la substance.

Il existe sur le spectre infrarouge du polybutadiène plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des différentes formes d'enchaînement. L'exploitation du spectre consiste à choisir, pour une forme donnée, un pic pour lequel la contribution de cette forme est prépondérante par rapport aux deux autres. On aboutit donc au choix de trois bandes d'absorption de longueur d'onde λ_1 , λ_2 et λ_3 et, en tenant compte du principe d'additivité des densités optiques, à la résolution du système suivant :

$$D_{\lambda_1} = (K_x^{\lambda_1} \cdot P_x + K_y^{\lambda_1} \cdot P_y + K_z^{\lambda_1} \cdot P_z) l$$

$$D_{\lambda_2} = (K_x^{\lambda_2} \cdot P_x + K_y^{\lambda_2} \cdot P_y + K_z^{\lambda_2} \cdot P_z) l$$

$$D_{\lambda_3} = (K_x^{\lambda_3} \cdot P_x + K_y^{\lambda_3} \cdot P_y + K_z^{\lambda_3} \cdot P_z) l$$

$$(x = 1 - 4 \text{ cis} \quad y = 1 - 4 \text{ trans} \quad z = 1, 2)$$

$$K_x^{\lambda_i} = \text{coefficient d'absorption du composé } x \text{ à la longueur d'onde } \lambda_i$$

$$D_{\lambda_i} = \text{densité optique à la longueur d'onde } \lambda_i \text{ définie par } \log \frac{I_0}{I}$$

$$P_x = \text{Poids du composé } x.$$

Différentes méthodes basées sur ce principe ont été proposées. Elles ne diffèrent que par le choix des bandes et les concentrations des échantillons. Nous signalons les plus intéressantes :

a) Méthode de RICHARDSON (36) . Cet auteur fait l'analyse de l'enchaînement 1-4 trans à $966,5 \text{ cm}^{-1}$ et celle de l'enchaînement 1-2 à $910,5 \text{ cm}^{-1}$. Il détermine les coefficients K pour 1-2 et 1-4 à l'aide de ces bandes en admettant que celui de 1-4 cis est nul. La différence entre la concentration totale de l'échantillon analysé et la somme des concentrations en 1-2 et 1-4 trans fournit la valeur de la concentration en 1-4 cis.

b) Méthode de BINDER (37) . Les analyses par cette méthode se font à l'aide des bandes situées à 967 cm^{-1} (1-4 trans), 910 cm^{-1} (1-2) et 680 cm^{-1} (1-4 cis). L'auteur a déterminé les coefficients d'absorption des différents enchaînements à ces longueurs d'onde et utilise des concentrations en polymère dans CS_2 très fortes (4 g pour 100 cm^3).

c) Méthode de MORERO (38). Cet auteur a déterminé les coefficients d'absorption correspondant à des polymères isotactiques aux bandes suivantes :

Addition 1 - 2	: 909 cm^{-1}
Addition 1 - 4 cis	: 740 cm^{-1}
Addition 1 - 4 trans	: 967 cm^{-1}

Les analyses sont faites sur des échantillons très dilués : 20 à $30 \text{ mg}/10 \text{ cm}^3$ avec des cellules de 1 mm.

2°) Choix de la méthode

Afin de savoir dans quelle zone de concentration nous pouvions exploiter nos spectres infrarouges d'une façon quantitative, nous avons étudié, pour un même polymère (essai 205), la variation des densités optiques à 909 cm^{-1} et 967 cm^{-1} en fonction de la concentration globale en polymère.

Figure 25-a

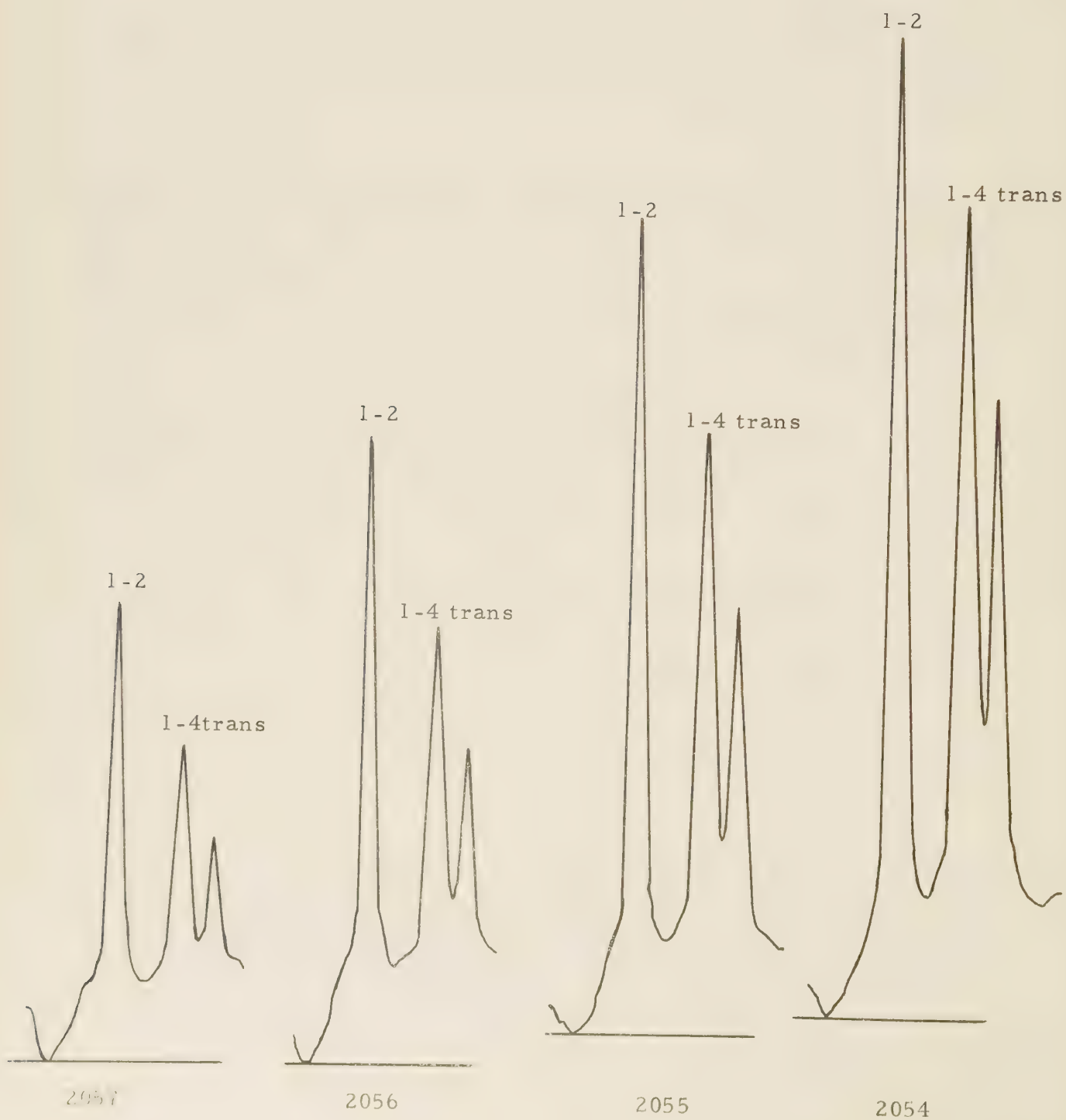
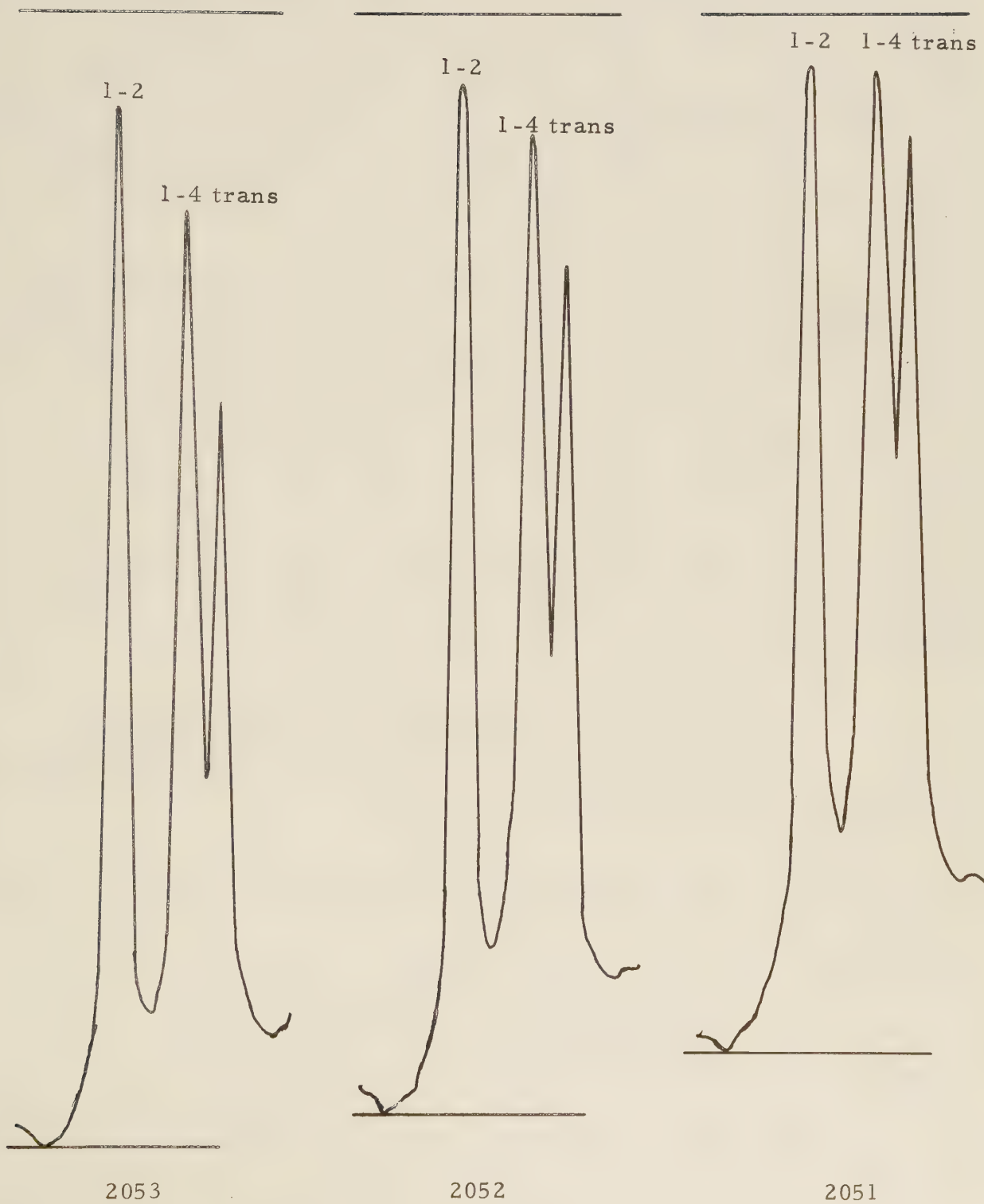


Figure 25-b



Cette étude a été faite sur des solutions de ce polymère dans le sulfure de carbone. Le choix de ce solvant se justifie par le fait qu'il ne possède aucune bande d'absorption entre 700 et 1300 cm^{-1} . Nous avons utilisé un spectrophotomètre Perkin-Elmer 221 muni de cellules d'un mm d'épaisseur.

Les concentrations des différentes solutions ont été déterminées sur l'extrait sec de polymère.

Nous reproduisons sur la figure 25 les différents spectres à l'aide desquels ont été déterminées les densités optiques (tableau XVIII). En représentant graphiquement les valeurs des densités optiques mesurées à 909 cm^{-1} et 967 cm^{-1} en fonction de la concentration c (figure 26), on constate que la loi de Lambert-Beer n'est vérifiée que pour $c < 60 \text{ mg}/10 \text{ cm}^3$.

C'est pour cette raison que nous avons porté notre choix sur la méthode de Moréro, particulièrement étudiée pour les concentrations faibles.

3) Application de la méthode Moréro à nos polymères

Les coefficients d'absorption calculés par Moréro conduisent au système d'équations suivant (38).

$$D_{967} = (23,310^{-3} P_{1-4 \text{ trans}} + 0,828 \cdot 10^{-3} P_{12} + 0,609 \cdot 10^{-3} P_{1-4 \text{ cis}}) l$$

$$D_{909} = (26,7 \cdot 10^{-3} P_{12} + 0,107 \cdot 10^{-3} P_{1-4 \text{ cis}}) l$$

$$D_{740} = (0,231 \cdot 10^{-3} P_{12} + 5,73 \cdot 10^{-3} P_{1-4 \text{ cis}}) l$$

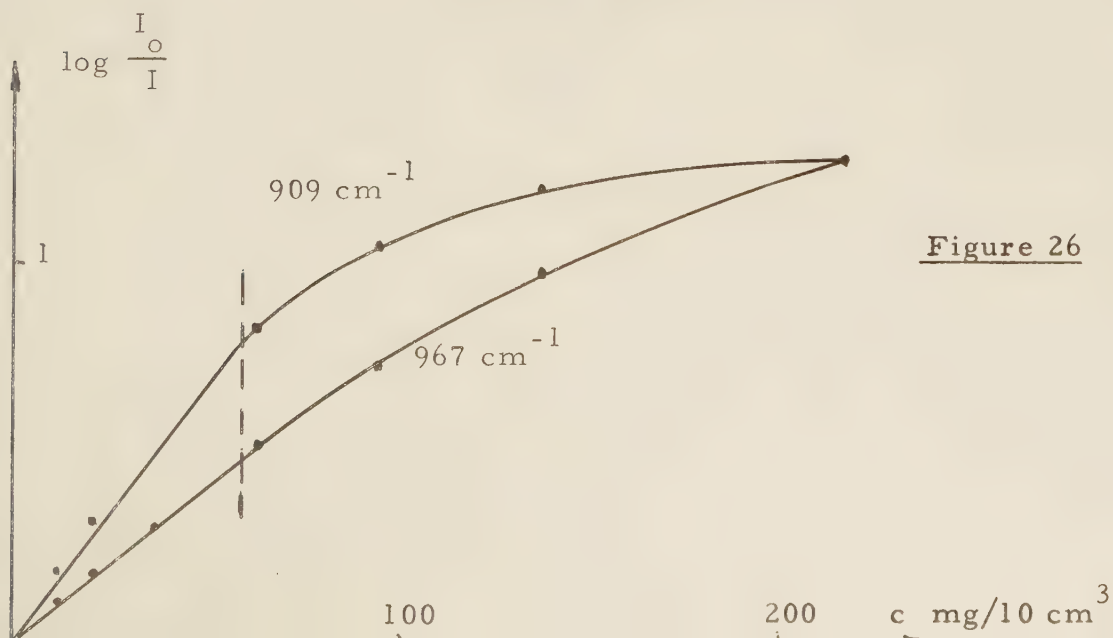
P étant exprimé en $\text{mg}/10 \text{ cm}^3$ de solution,

l l'épaisseur de la cellule en mm,

D la densité optique définie par $\log \frac{I_0}{I}$

		909 cm ⁻¹		967 cm ⁻¹	
Essais	c _{mg/10cm³}	$\frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I}$	$\frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I}$
2051	218,66	17,3	1,238	17,30	1,238
2052	138,00	15,25	1,183	8,92	0,951
2053	95,66	11,03	1,042	5,36	0,730
2054	64,66	6,64	0,822	3,52	0,522
2055	37,33	3,00	0,477	2,067	0,3154
2056	20,66	2,091	0,320	1,571	0,1960
2057	13,66	1,60	0,204	1,344	0,1285

TABLEAU XVIII



Nous reproduisons sur la figure 27 les spectres correspondant aux différents échantillons de polybutadiène préparés et enregistrés avec des concentrations de $20 \text{ mg}/10 \text{ cm}^3$ de solution. Le dépouillement de ces spectres suivant la méthode de Moréro a été réalisée en prenant comme ligne de base la tangente horizontale vers 840 cm^{-1} ainsi que le conseillent PARROD et BEINERT (23).

Remarque : Pour l'enregistrement de nos spectres nous avons veillé à reproduire au mieux les conditions expérimentales indiquées par Moréro. Nous avons en particulier utilisé le programme de fente 905 donnant une largeur de fente de 127μ à 967 cm^{-1} ; 142μ à 909 cm^{-1} et 275μ à 740 cm^{-1} . Les autres conditions étaient les suivantes :

scan : 2 supression : 0
gain : 3 intensité : 0,34 A
prisme en chlorure de sodium.

Nous donnons dans le tableau XIX les proportions des différents types d'addition en comparant la concentration globale calculée C_t à la concentration réelle des solutions analysées, à savoir $20 \text{ mg}/10 \text{ cm}^3$. Comme le signale Moréro, le pourcentage total d'insaturation trouvé n'est jamais égal à 100.

Essais	I	T°C	1-4 cis mg./10cm ³	1-4 trans	1,2	%1-4 cis	%1-4 trans	%1-2	$\frac{c_t}{20}$ %
202	C ₁₆ Li	45	2,0	1,78	19,8	8,5	7,5	84	118
203	C ₁₆ Li	20	0,94	1,33	18,0	4,45	6,55	89	101
204	C ₃₂ K	40	2,1	8,18	12,25	9,3	36,4	54,3	112
205	C ₃₂ K	20	2,5	7,3	11,85	11,5	33,7	54,8	108
209	C ₃₂ K	5	1,1	6,0	15,4	4,9	26,7	68,4	112
206	C ₂₄ K	0	0,30	6,75	12,9	1,5	33,8	64,7	100
208	C ₂₄ K	-20	0	4,35	17,1	0	20,3	79,7	107

TABLEAU XIX

Figure 27-a

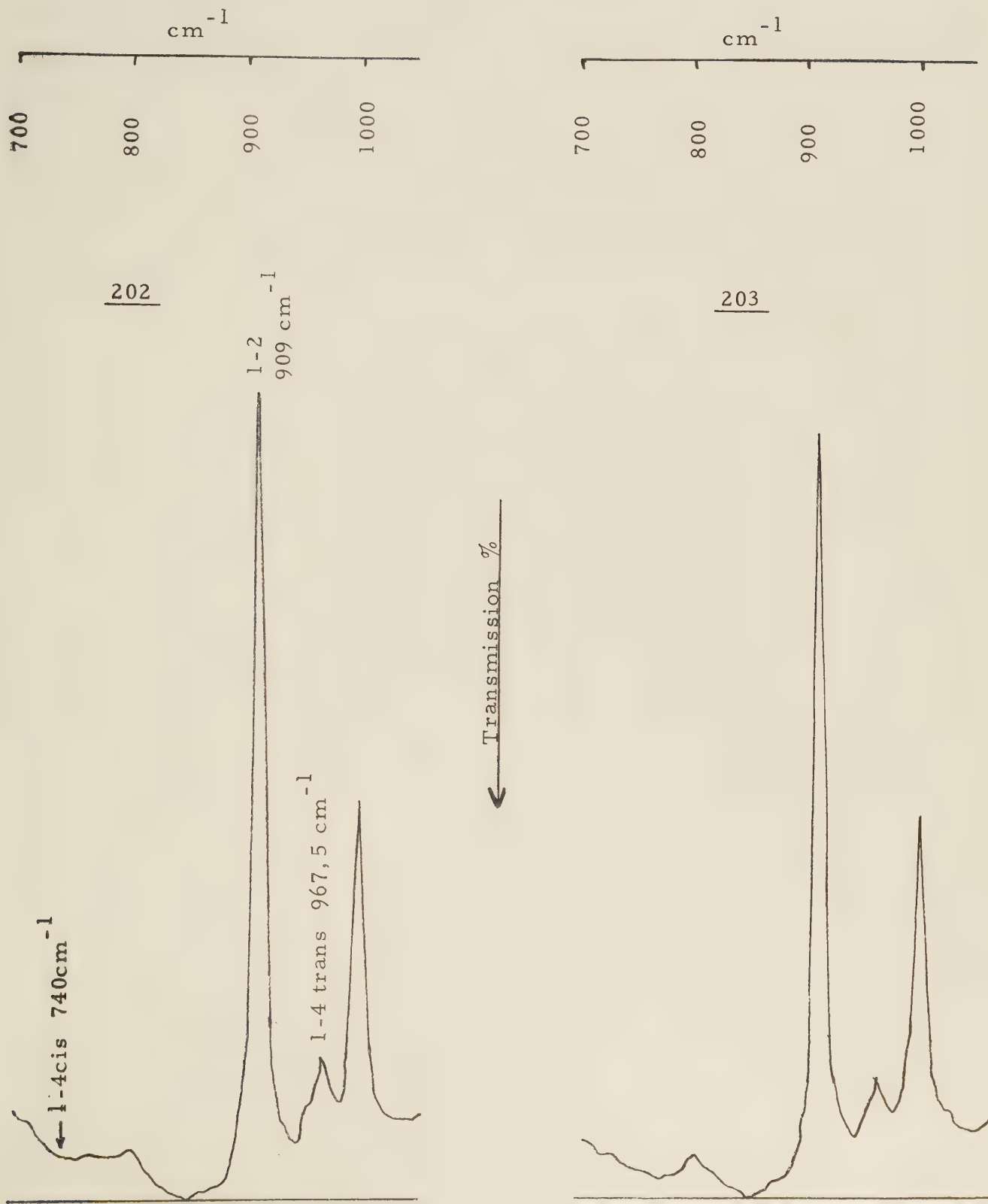


Figure 27-b



204

206

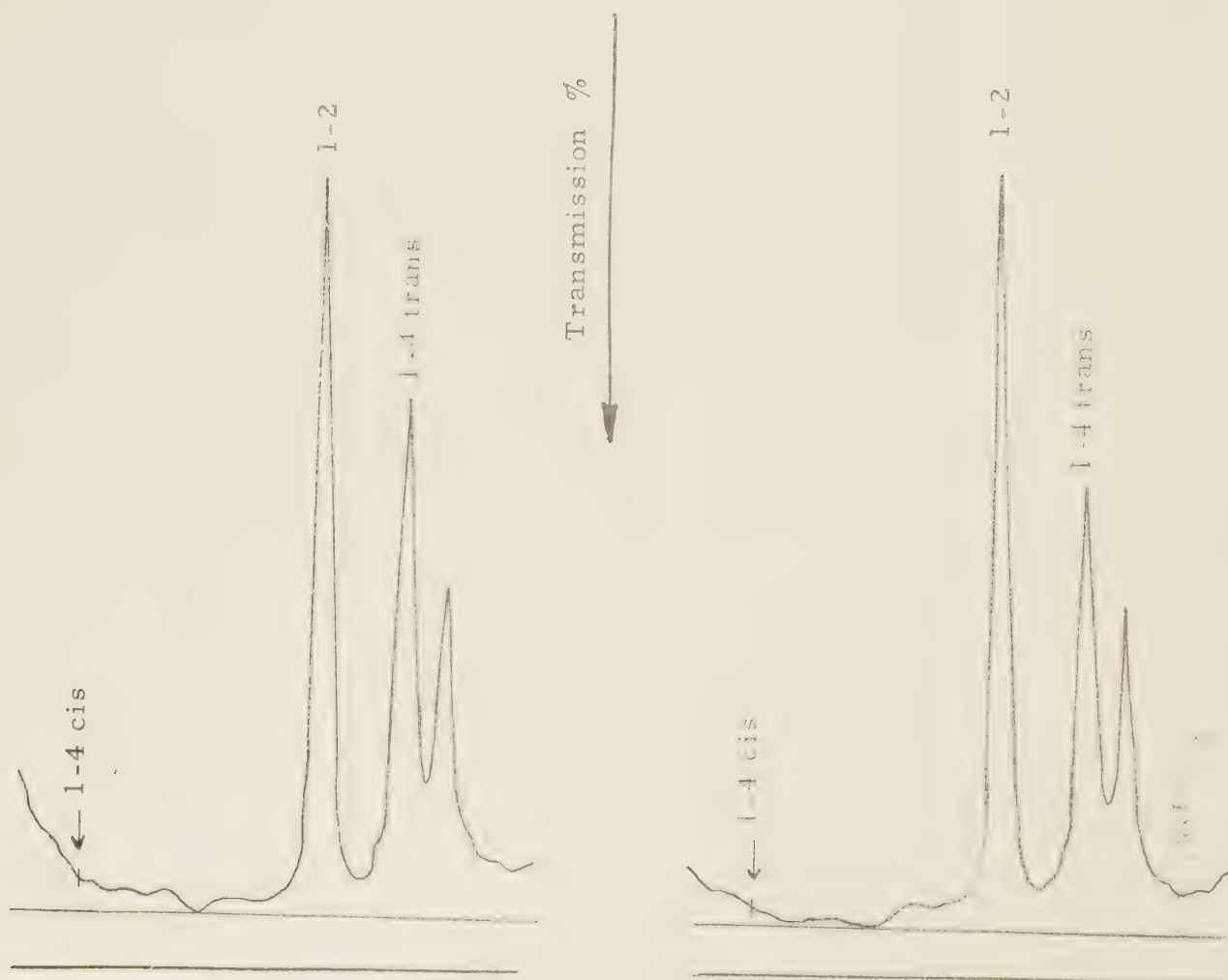
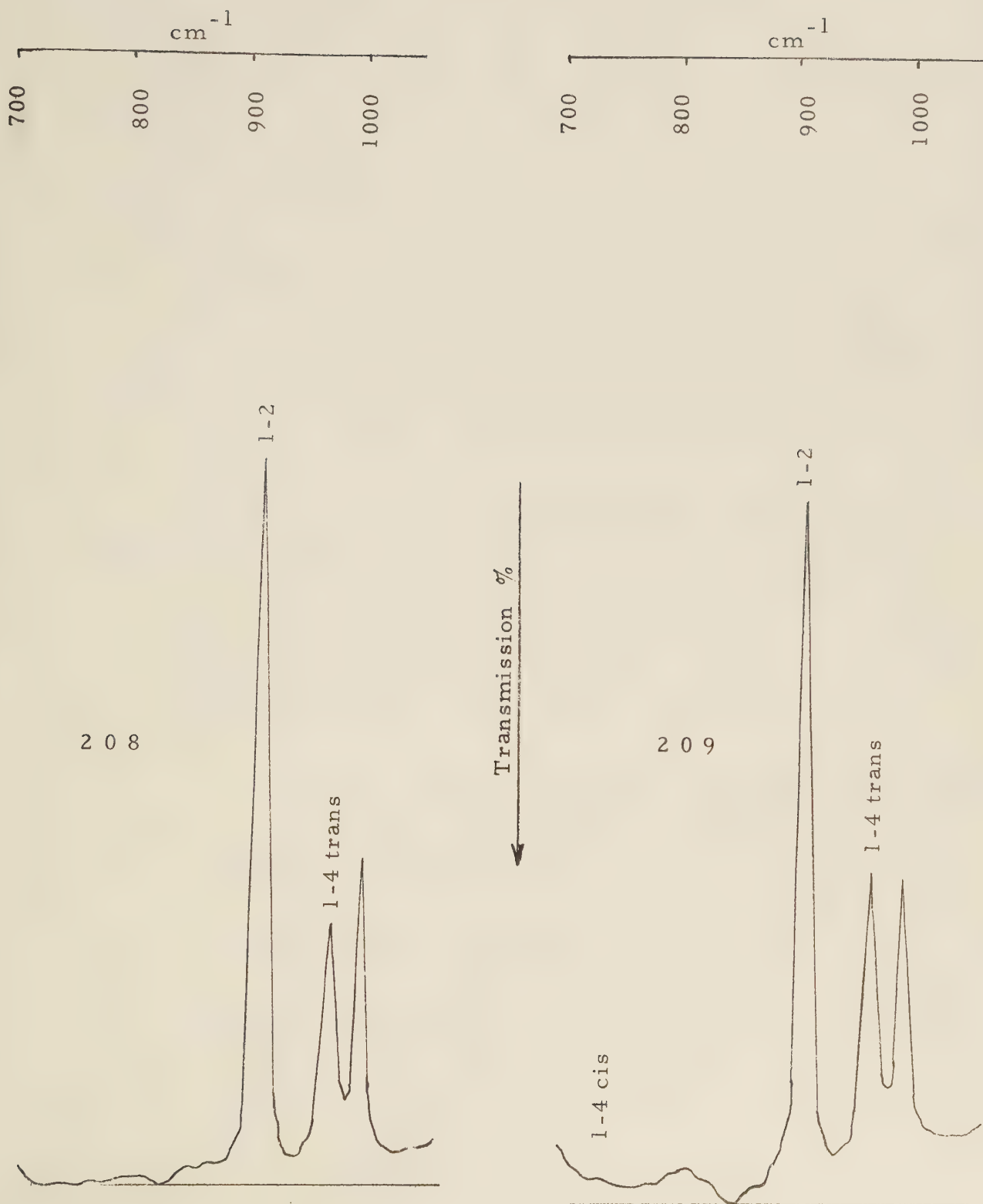


Figure 27-c



D'après ces résultats, il semble que les composés d'insertion favorisent en général l'enchaînement 1-2 dans les polybutadiènes, au détriment de l'addition 1-4 trans et surtout 1-4 cis. Il est intéressant de noter que le graphite-lithium conduit à des proportions bien plus grandes en 1-2 que le graphite - potassium. Alors qu'en général les composés catalytiques à base de lithium favorisent les enchaînements 1-4, ce résultat paraît assez étonnant. Par ailleurs, l'essai 202 réalisé en solution dans le cyclohexane et l'essai 203, réalisé en masse, conduisent à des proportions analogues. Le solvant ne semble donc pas avoir une influence déterminante sur l'enchaînement des éléments structuraux. Par contre, il n'en est pas de même pour la température : les basses températures semblent favoriser notablement l'enchaînement 1-2 au détriment surtout de l'addition 1-4 cis.

II - ETUDE DES MASSES MOLECULAIRES

La masse moléculaire moyenne en poids déterminée par diffusion de la lumière satisfait à l'équation (3b) :

$$\frac{1}{M_w} = \frac{2 \pi^2}{\lambda_0^4 N R_B} \cdot n_0^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \cdot I_B \cdot \left[\frac{C}{I - I_0} \right] \quad \begin{matrix} \theta = 0 \\ C = 0 \end{matrix} \quad (1)$$

λ_0 longueur d'onde utilisée (5460 Å),

n_0 indice de réfraction du solvant par rapport à λ

I_B intensité de la lumière diffusée par le benzène à 90°,

I intensité de la lumière diffusée par le solvant,

I_0 intensité de la lumière diffusée par la solution,

$\frac{dn}{dc}$ incrément d'indice du couple solvant-soluté pour λ

R_B constante de Rayleigh du benzène

$R_B = 16,3 \cdot 10^{-6}$ pour $\lambda_0 = 5460 \text{ Å}$ et $t = 25^\circ \text{C}$

Dans cette équation tous les termes sont connus à l'exception de :

$$\frac{dn}{dc} \quad \text{et de} \quad \left[\frac{C}{(I - I_0)} \right]_{C=0}^{\theta=0} = 0$$

Ce dernier étant donné par l'extrapolation du diagramme de Zimm, il nous restait à trouver un solvant dans lequel l'incrément $\frac{dn}{dc}$ soit convenable.

- Mesure de $\frac{dn}{dc}$

Nous avons déterminé la valeur de $\frac{dn}{dc}$ pour des solutions de polybutadiène dans le benzène et le cyclohexane. Les mesures ont été effectuées sur un réfractomètre différentiel PHOENIX préalablement étalonné à l'aide d'une solution aqueuse de KCl. Les valeurs trouvées pour les solutions benzéniques étaient trop faibles pour être prises en considération. Pour les solutions cyclohexaniques, nous avons abouti aux valeurs ci-dessous :

$$\begin{array}{ll} \lambda_0 = 5460 \text{ Å} & \frac{dn}{dc} = 0,0965 \text{ cm}^3/\text{g} \\ \lambda_0 = 4360 \text{ Å} & \frac{dn}{dc} = 0,104 \text{ cm}^3/\text{g} \end{array} \quad \text{avec } c = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$$

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles de CLELAND (40), mais non avec celles d'autres auteurs (41) qui indiquent respectivement 0,118 et 0,126 cm^3/g pour $\lambda_0 = 5460 \text{ Å}$ et $\lambda_0 = 4360 \text{ Å}$.

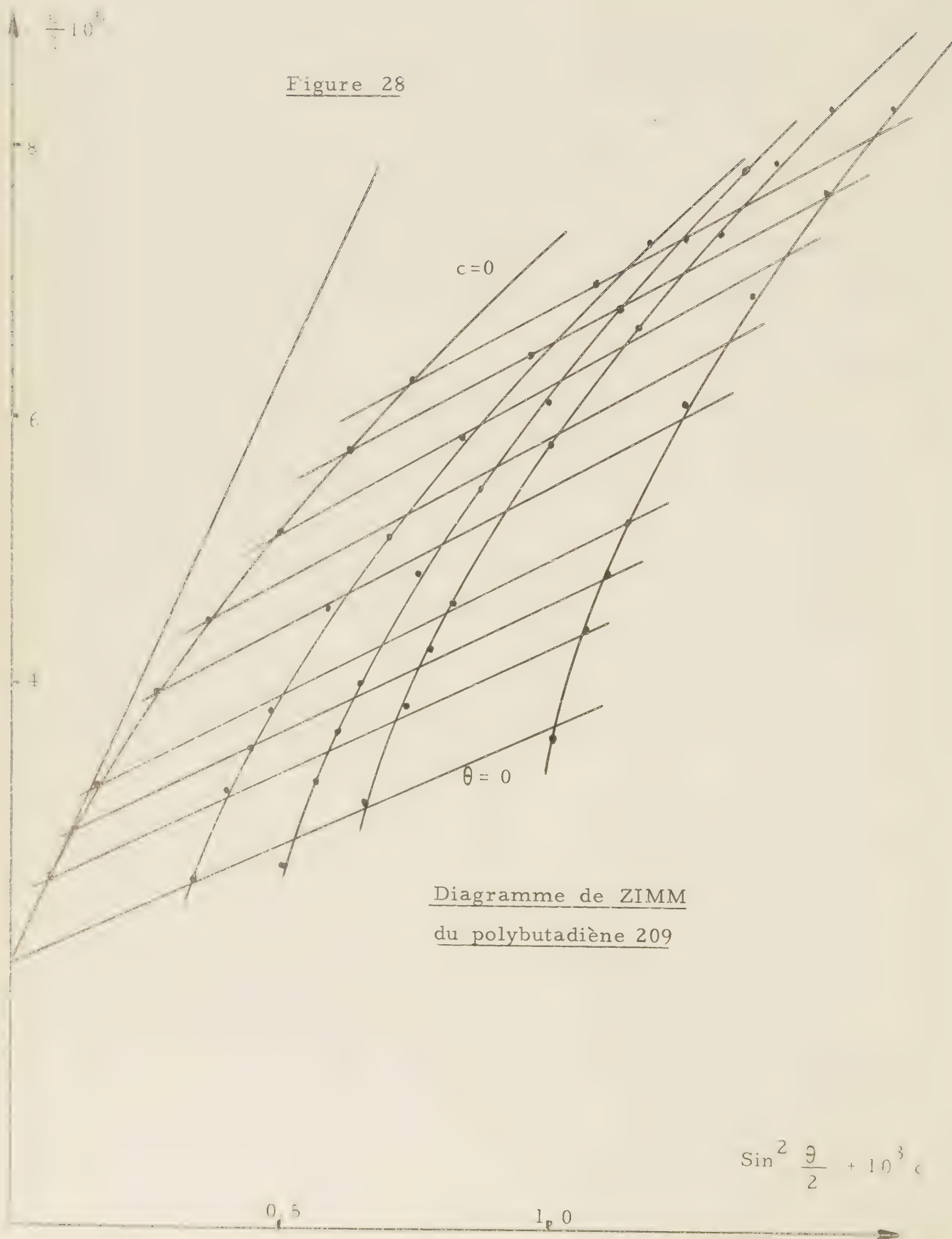
2) Etablissement des diagrammes de Zimm

Nous avons étudié plusieurs de nos échantillons de polymères par diffusion de la lumière à différentes concentrations C , $2C/3$, $C/2$, $C/3$ et différents angles avec :

$$C = 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$30^\circ < \theta < 150^\circ$$

Figure 28



Sur la figure 28, nous reproduisons le diagramme correspondant à l'échantillon 209. L'extrapolation à concentration et angle nuls fournit la valeur :

$$\left[\frac{C}{(I - I_o)} \right]_{C=0}^{\theta=0} = 0$$

3) Calcul de $\overline{M}_w$

$$\text{Dans l'équation (1), posons } K = \frac{2 \pi^2 n_o^2}{\lambda^4 N} I_B \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 ;$$

sachant que $I_B = 100$ et $n_o = 1,43$, on peut calculer K :

$$K = 0,4575 \cdot 100 \cdot (9,65)^2 \cdot 10^{-4}$$

$$K = 0,425$$

$$\text{Par conséquent } \frac{1}{M} = K \left[\frac{C}{I} \right]_0^\circ \quad \text{ou} \quad \overline{M} = \frac{2,35}{\left[\frac{C}{I} \right]_0^\circ}$$

Dans le tableau XX nous reproduisons :

- les conditions de préparation des polymères,
- les valeurs $\left(\frac{C}{I} \right)_0^\circ$, déduites de l'extrapolation des différents diagrammes de Zimm,
- le rapport $\frac{2,35}{(C/I)_0^\circ}$ égal à $\overline{M}_w$,
- la pente de la tangente P_D à la courbe d'extrapolation $C = 0$ exprimée en unités $(C/I)_0^\circ$ pour chaque échantillon,
- le rayon de giration R , déduit de la tangente P_D par l'expression :

$$R = \frac{\lambda}{4 \pi n} \sqrt{3 P_D} = 304 \sqrt{3 P_D}$$

TABEAU XX

N	C _n Me	C _n Me mg	(M) g	T °C	t _h	P %	$(\frac{C}{I})^c \cdot 10^6$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-6}$	P _D	R _A
202	C ₁₆ L ₁	2400	15	45	0 ⁴⁰	15	1,2	1,96	10,0	1660
205	C ₃₂ K	2200	18	20	0 ³⁰	100	2,0	1,17	7,0	1390
209	C ₃₂ K	2200	9	5	18	17	2,0	1,17	4,3	1090
206	C ₂₄ K	2280	20	0	3	90	3,7	0,64	4,6	1130
208	C ₂₄ K	2280	15	20	10	53	4,65	0,50	3,7	1010

Bien que nous ne puissions tirer de conclusion quantitative de ces résultats, il est possible de se rendre compte que, comme dans le cas du styrène, l'amorçage du butadiène par les composés d'insertion conduit à des masses moléculaires très fortes. D'autre part, les essais 205 et 209, menés l'un à 100 % et l'autre à 17% de conversion, ont tous deux la même masse moléculaire mais des rayons de giration très différents. Ce résultat est intéressant car il confirme l'augmentation du rayon de giration avec la conversion et par conséquent l'augmentation de la polydispersité déjà mise en évidence pour le polystyrène (cf. 3° partie).

CHAPITRE II

ETUDE DES POLYISOPRENES

Cette étude avait pour but de rechercher les microstructures des polyisoprènes préparés avec nos catalyseurs, principalement avec le graphite-lithium. Elle a été menée de la même manière que celle des polybutadiènes.

1°) PREPARATION DES POLYMERES

Nous avons effectué plusieurs polymérisations en masse et en solution dans le cyclohexane. Le monomère utilisé provenait de la Phillips Petroleum Company. Caractérisé par une pureté "Polymerization grade", il ne nécessitait par conséquent aucune purification préalable. Nous l'avons néanmoins fait refluer pendant une heure sur sodium puis distillé sous atmosphère inerte avant utilisation.

Les catalyseurs ont été synthétisés et isolés suivant la manière habituelle.

Le cyclohexane utilisé comme solvant a été préalablement bidistillé sur fil de sodium et conservé sous azote.

Les polymérisations ont été effectuées dans des réacteurs à double enveloppe, analogues au réacteur A représenté en figure 24. L'introduction du monomère, du solvant et du catalyseur a été réalisée entièrement sous boîte à gants.

Nous donnons dans le tableau XXI ci-après les conditions de concentrations et de température dans lesquelles ont été effectuées ces polymérisations ainsi que les degrés de conversion auxquels nous avons abouti aux temps t.

TABLEAU XXI

N°	C _n Me	(I) mg	(M _c) g	solvant cm ³	T °C	t h	p %
104	C ₄₀ Li	800	13,6	50	55	2	9,5
116	"	1200	13,6	50	55	2	15
117	"	1600	13,6	50	55	2	42
118	"	2000	13,6	50	55	2	48
124	"	2400	13,6	50	55	2	72
120	"	1200	27,2	0	50	24	30
105	C ₃₂ K	550	13,6	50	35	0 ³⁵	77
114	"	550	13,6	50	55	0 ³⁰	85
106	"	770	13,6	50	0	17	30

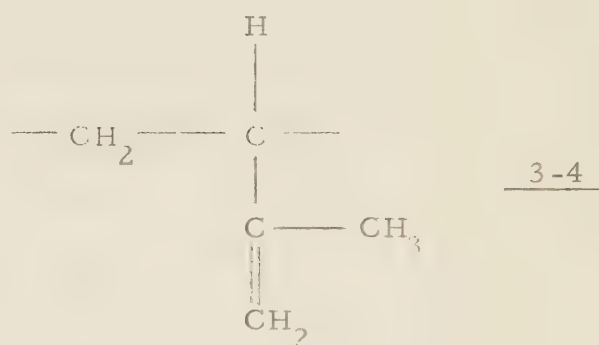
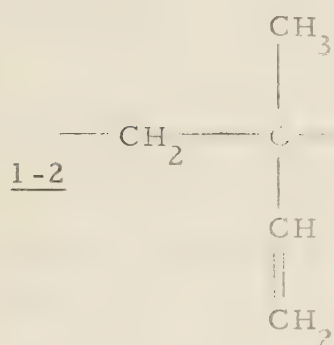
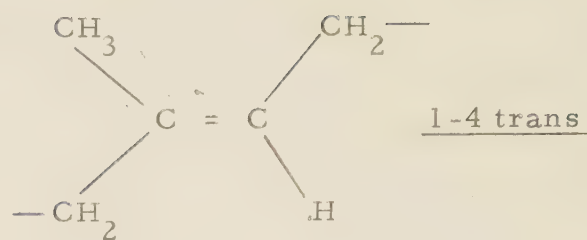
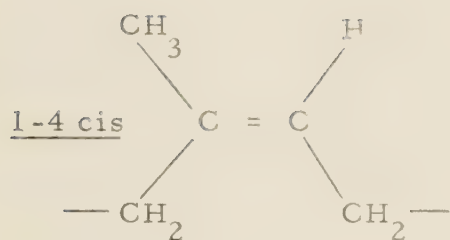
Comme nous l'avons déjà constaté dans le cas du butadiène, la polymérisation de l'isoprène est beaucoup plus rapide si elle est amorcée par le graphite-potassium que si elle l'est par le graphite-lithium. D'un autre côté l'influence de la température, de la concentration en catalyseur et du solvant est nettement mise en évidence :

- une augmentation de température de 20° fait sensiblement croître le degré de conversion pour des temps de polymérisation analogues (essais 105 et 114).
- l'augmentation de la concentration en catalyseur entraîne une nette augmentation de la vitesse de polymérisation (essais 104, 116, 117, 118 et 124). Ce phénomène avait déjà été constaté pour la polymérisation du styrène (cf. 3° partie).
- les polymérisations réalisées en solution dans le cyclohexane sont bien plus rapides qu'en masse. (Essais 116 et 120). Cet effet avait, lui aussi, été constaté auparavant, lors de la polymérisation du butadiène.

II°) ETUDE STRUCTURALE INFRAROUGE

1) Principe

L'étude structurale des polyisoprènes est basée sur le même principe que celle des polybutadiènes (cf. 4° partie, chapitre I, II). Il faut néanmoins tenir compte de la possibilité de quatre enchaînements différents :



Le choix de 4 bandes d'absorption, correspondant essentiellement à une des formes respectives, conduit à la résolution d'un système de 4 équations à 4 inconnues du type :

$$D^i = K_1^i P_1 + K_2^i P_2 + K_3^i P_3 + K_4^i P_4 \quad ,$$

K_n^i étant le coefficient d'absorption de la forme d'enchaînement n à la longueur d'onde i , D^i la densité optique par unité de longueur de cellule à la longueur d'onde i .

Parmi les différentes méthodes mises en oeuvre, nous ne citons que les deux plus récentes :

a) Méthode de BINDER (42). L'auteur a choisi 4 bandes d'absorption différentes pour lesquelles il a déterminé les coefficients

d'absorption K de chaque forme à considérer :

	$\lambda \mu$	$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$
1-4 cis	8,84	1130
1-4 trans	8,68	1150
1-2	10,98	909
3-4	11,25	887,5

Compte tenu de ces longueurs d'onde et des coefficients d'absorption, on aboutit au système d'équations suivant :

$$D_{1150} = 3,583 P_{\text{cis}} + 5,927 P_{\text{tr}} + 3,531 P_{12} + 1,541 P_{34} \quad (1)$$

$$D_{1130} = 6,518 P_{\text{cis}} + 1,934 P_{\text{tr}} + 3,531 P_{12} + 1,815 P_{34} \quad (2)$$

$$D_{909} = 1,860 P_{\text{cis}} + 2,277 P_{\text{tr}} + 149 P_{12} + 7,363 P_{34} \quad (3)$$

$$D_{890} = 1,530 P_{\text{cis}} + 1,885 P_{\text{tr}} + 10,2 P_{12} + 145 P_{34} \quad (4)$$

où la concentration des diverses formes P est exprimée en moles/litre et les coefficients d'absorption en litre.moles⁻¹.cm⁻¹.

b) Méthode de CORISH (43). L'auteur de cette méthode a établi que si les bandes à 887,5 cm⁻¹ et 909 cm⁻¹ conviennent très bien pour la détermination des configurations 3, 4 et 1, 2, c'est la zone du proche infrarouge (1 à 2,8 μ) qui permet d'espérer le maximum de précision pour 1-4 cis et 1-4 trans. Les spectres sont enregistrés avec des cellules de 4 cm.

Cette méthode ne pouvait être mise en oeuvre à l'aide du spectromètre 221 qui ne couvre que la zone 2,5 μ à 16 μ . C'est pour cette raison que nous avons utilisé la méthode de BINDER.

2) Enregistrement et étude des spectres

Les structures des différents échantillons de polyisoprène ont été étudiées sur des solutions dans CS_2 de concentration 3 g/l soit $4,41 \cdot 10^{-2}$ mole/l, dans des cellules de 1 mm d'épaisseur.

Programme de fente : 960 correspondant à une largeur de la fente de 222μ à 909 cm^{-1} et 237μ à $887,5 \text{ cm}^{-1}$

Scan : 2 Suppression : 0 Prisme : NaCl
gain : 3 I = 0,34 A

Nous avons enregistré les spectres IR correspondant à nos échantillons. Leur comparaison qualitative a donné lieu à une constatation très nette :

la plupart d'entre eux sont identiques et en définitive nous avons pu les diviser en 2 séries :

- Série I : 116, 117, 118, 120, 124

- Série II : 105, 106, 114

Elles correspondent précisément aux échantillons préparés par C_{40}Li et à ceux préparés par C_{32}K . Signalons que les deux séries de spectres ne se distinguent entre elles que par des différences relativement faibles, que nous indiquerons à propos de l'étude quantitative de ces spectres. Celle-ci a été poursuivie sur les spectres des échantillons 118 et 105 (figure 29).

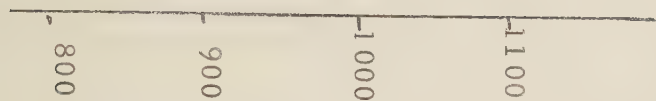
Nous donnons dans le tableau XXII ci-dessous les densités optiques par unité de longueur mesurées sur ces spectres en prenant comme ligne de base la tangente horizontale vers 950 cm^{-1} (21) (23).

TABEAU XXII

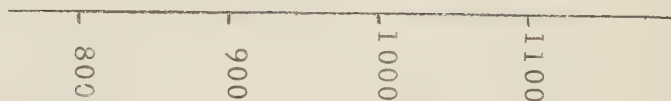
	$D_{887,5 \text{ cm}^{-1}}$	D_{909}	D_{1110}	D_{1150}
118	4,28	1,023	0,25	0,21
105	3,42	0,86	0,13	0,19

Figures 29

cm⁻¹

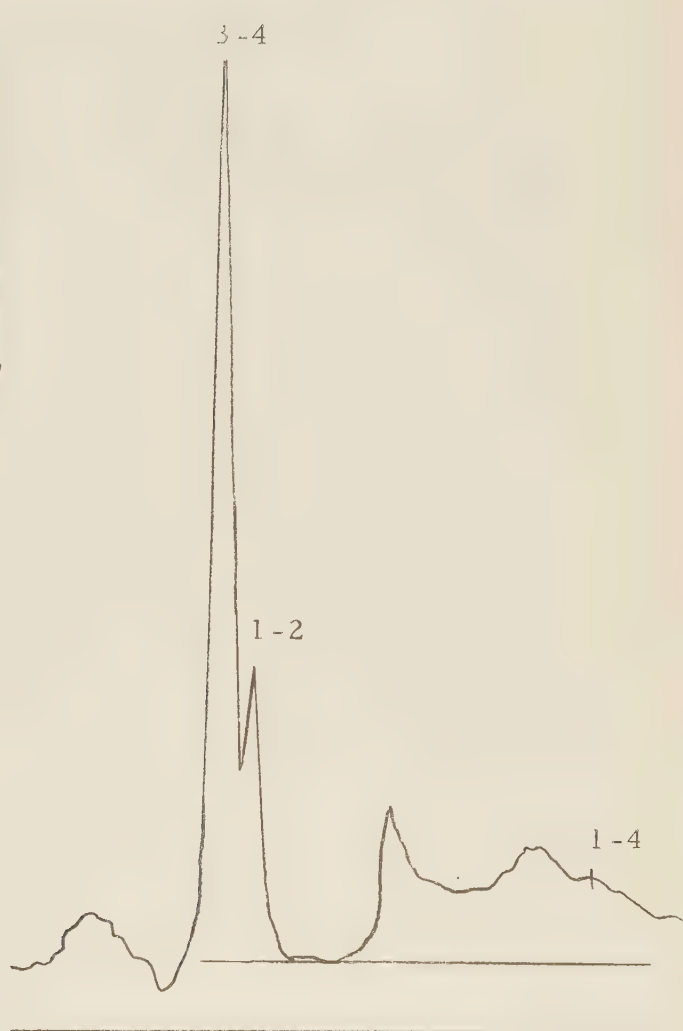
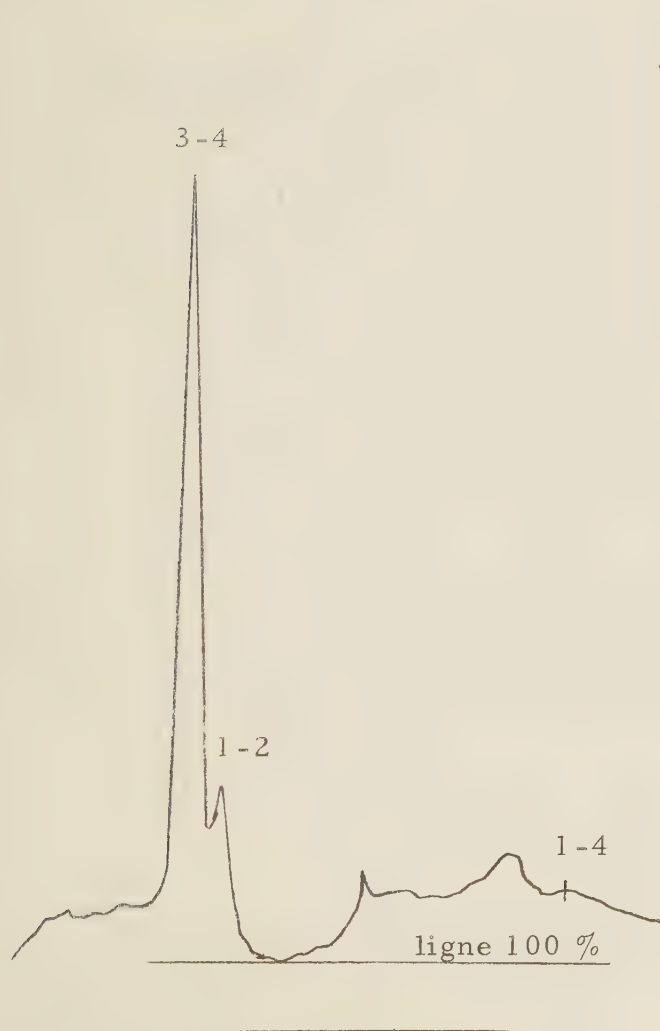


cm⁻¹



POLYISOPRENE 105

POLYISOPRENE 118



En portant ces valeurs dans le système d'équations de Binder, nous avons résolu celui-ci par approximations successives. Nous avons atteint très rapidement les valeurs consignées ci-dessous dans le tableau XXIII. La concentration totale C_t , obtenue en moles/litre, est comparée à la concentration réelle $C_r = 4,41 \cdot 10^{-2}$ mole/l.

TABLEAU XXIII

	3-4 mole/l	1-2 mole/l	1-4 cis mole/l	1-4 trans mole/l	3-4 %	1-2 %	1-4cis %	1-4tr %	$\frac{C_t}{C_r}$
118	$2,90 \cdot 10^{-2}$	$0,54 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$0,87 \cdot 10^{-2}$	41,6	8,0	38,0	12,4	1,58
105	$2,34 \cdot 10^{-2}$	0,30	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	42,1	4,1	29,0	24,8	1,29

3) Discussion des résultats

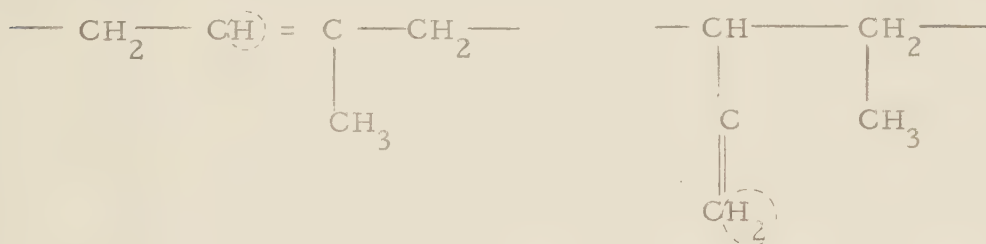
L'exploitation de nos spectres par la méthode de Binder conduit à des concentrations calculées très supérieures à la concentration réelle. Cet inconvénient, signalé maintes fois dans la littérature, est dû en majeure partie au manque de précision dans la mesure des bandes de 1-4 cis et 1-4 trans. Vus les coefficients d'absorption qui affectent ces types d'additions, une faible erreur dans la mesure de la densité optique conduit à une forte variation des concentrations. Il apparaît donc que les concentrations en 1-4 sont erronées et trop élevées. Par contre, la précision des résultats concernant les additions 1-2 et 3-4 est bonne. En effet, étant donnés les très grands coefficients de ces types d'enchaînements dans les équations 3 et 4 du système de Binder, il est possible de déterminer directement et avec une bonne précision les concentrations en 1-2 et 3-4 en supposant nulles celles en 1-4.

III') AMELIORATION DES RESULTATS PAR L'EMPLOI DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE NUCLEAIRE

Depuis quelques années, l'étude des structures des polyisoprènes par RMN s'est considérablement développée (44) (45) (46). Ne disposant pas de l'appareillage nécessaire, il nous était impossible d'entreprendre une étude complète dans cette voie. Néanmoins, nous avons eu l'occasion de soumettre l'échantillon 118 à la résonance paramagnétique. Le spectre que nous reproduisons en figure 30 a été réalisé sur une solution de 5 % de polymère dans CCl_4 avec un spectromètre Varian à 60 mégacycles, à la température de 25°C . Le pic de référence a été donné par le tétraméthylsilane.

Exploitation du spectre

Les pics A et B sont dûs respectivement à la vibration des protons dans les isomères 1-4 et 3-4 :



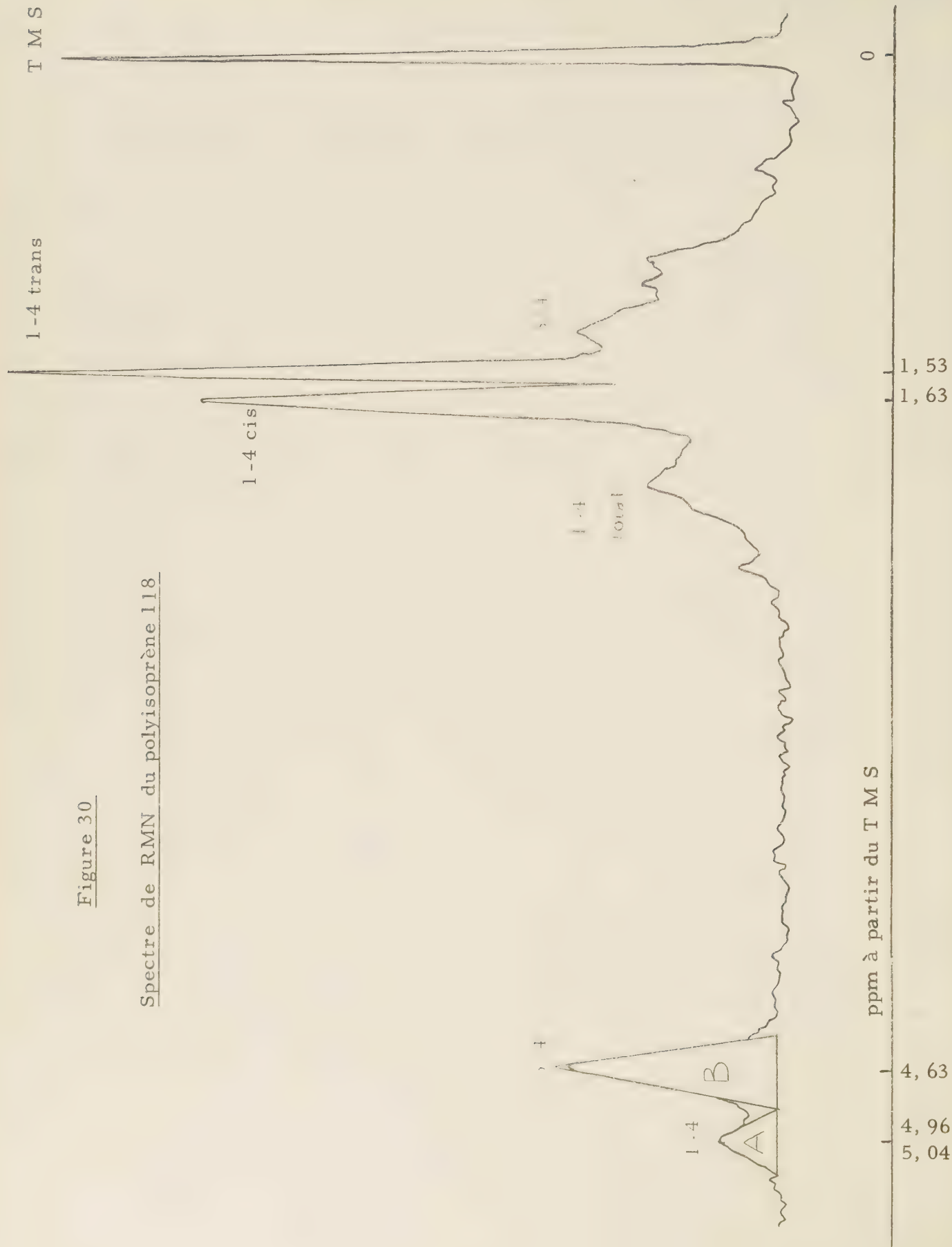
Or l'aire d'un pic est proportionnelle au nombre de protons qui vibrent ; par conséquent, celle du pic A sera proportionnelle à la concentration en enchaînements 1-4 et celle du pic B, au double de la concentration en 3-4 ; (puisque dans ce cas, il y a vibration de 2 protons). Ces aires ont été déterminées par la méthode des triangles :

$$\text{Aire A} = 10 \times 12 = 120 \text{ mm}^2$$

$$\text{Aire B} = 43 \times 14 = 602 \text{ mm}^2$$

Figure 30

Spectre de RMN du polyisoprène 118



Entre ces aires et les concentrations nous avons la relation :

$$\frac{\frac{\text{Aire A}}{\text{Aire B}}}{2} = \frac{P_{1-4}}{P_{3-4}} = \frac{120}{301} \simeq 0,40$$

Par conséquent, si nous admettons que la valeur de la concentration en enchaînements 3-4 donnée par l'analyse infrarouge est bonne, la RMN nous permet d'apprécier la concentration en additions 1-4.

$$\text{Nous avons trouvé : } P_{34} = 2,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{Donc : } P_{14} = 0,40 \cdot P_{34} = 0,40 \cdot 2,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$P_{14} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

En adoptant cette valeur pour la concentration totale en enchaînements 1-4 et les valeurs trouvées par analyse infrarouge pour les enchaînements 1-2 et 3-4, nous aboutissons aux proportions suivantes :

P_{14}	$1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$	25,3 %
P_{12}	$0,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$	11,7 %
P_{34}	$2,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol/h}$	63 %
C_t	$4,60 \cdot 10^{-2} \text{ mol/h}$	$\frac{C_t}{C_r} = \frac{4,60}{4,41} = 1,04$

La valeur expérimentale est donc dans ce cas très proche de la concentration totale réelle. Nous pouvons en déduire que l'étude simultanée d'un polymère par analyse infrarouge et par RMN conduit à des résultats convenables. Nous regrettons de n'avoir pu étudier systématiquement nos polymères de cette façon. Néanmoins, il semble, d'après les résultats ci-dessus, que les polymérisations amorcées par $C_{40}Li$ ou $C_{32}K$ favorisent la formation des enchaînements 3-4, vinyliques.

En ce qui concerne les enchaînements 1-4, la forme cis semble être plus favorisée par $C_{40}Li$ que par $C_{32}K$.

Remarque

Il est assez difficile de comparer nos résultats avec ceux de BEINERT. En ce qui concerne les enchaînements 3-4 et 1-2, les résultats concordent assez bien. Par contre, BEINERT suppose systématiquement l'absence de la bande à 1130 cm^{-1} , correspondant à l'enchaînement 1-4 cis, en indiquant que seule existe la forme trans.

IV) ETUDE DES MASSES MOLECULAIRES DES POLYMERES PREPARES

Cette étude a été menée de la même manière que celles des polybutadiènes. Avant de soumettre nos échantillons à la diffusion de la lumière, nous avons déterminé le facteur $\frac{dn}{dc}$ par réfractométrie différentielle dans le cyclohexane. Les valeurs trouvées sont les suivantes :

$$\text{lumière verte (5460 \AA) : } \frac{dn}{dc} = 0,086\text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{avec } c = 1,2 \cdot 10^{-4}\text{ g/cm}^3$$

$$\text{lumière bleue (4360 \AA) : } \frac{dn}{dc} = 0,092\text{ cm}^3/\text{g}$$

Compte tenu de la valeur de $\frac{dn}{dc}$ à $5460\text{ \AA}$, l'expression donnant la masse moléculaire en poids $\overline{M}_w$ en fonction de la lumière diffusée s'écrit :

$$\frac{1}{\overline{M}_w} = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_A R_B} \cdot I_B \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot \left[\frac{C}{I}\right]_{\theta=0}$$

$$= 0,4575 \times 100 \cdot (0,086)^2 \left[\frac{C}{I}\right]_{\theta=0} \quad C=0$$

$$\frac{I}{\overline{M}_w} = 0,339 \cdot \left[\frac{C}{I}\right]_{\theta=0} \quad \text{d'où } \overline{M}_w = \frac{2,95}{(C/I)_{\theta=0}}$$

Les diagrammes de Zimm des différents échantillons ont été établis à partir de solution de 10^{-3} g de polymère par cm^3 de cyclohexane. Nous donnons à titre d'exemple le diagramme correspondant à l'échantillon 120 (figure 31).

RESULTATS

Par extrapolation des différents diagrammes de Zimm à angle et concentration nuls, nous avons déterminé les valeurs $\left[\frac{C}{I}\right]_0^\circ$ à partir desquelles nous avons calculé la masse moyenne en poids $\overline{M}_w$. Nous donnons dans le tableau XXIV les valeurs de $\left[\frac{C}{I}\right]_0^\circ$, de $\overline{M}_w$ et du rayon de giration pour les différents polymères, ainsi que les conditions dans lesquelles ceux-ci ont été préparés.

Tableau XXIV

	C_n Me	C_n Me mg	T C	t_n	p %	$\left[\frac{C}{I}\right]_0^\circ 10^6$	$\overline{M}_w 10^{-5}$	P_D	R_A°
104	$C_{40}Li$	800	55	2	9.5	0,86	34,4	7,9	1480
116	"	1200	55	2	15	0,90	32,8	5,9	1280
117	"	1600	55	2	42	0,580	51	4,2	1075
118	"	2000	55	2	48	1,36	21,8	2,35	810
124	"	2400	55	2	72	2,52	11,7	1,89	725
120	"	1200	50	24	30	0,98	30	4,02	1050
105	$C_{32}K$	550	35	0 ³⁵	77	2,2	13,4	5,5	1230
114	"	550	55	0 ³⁰	85	3,9	7,6	1,28	600
106	"	770	0	17	30	2,12	13,9	2,68	860

Figure 31

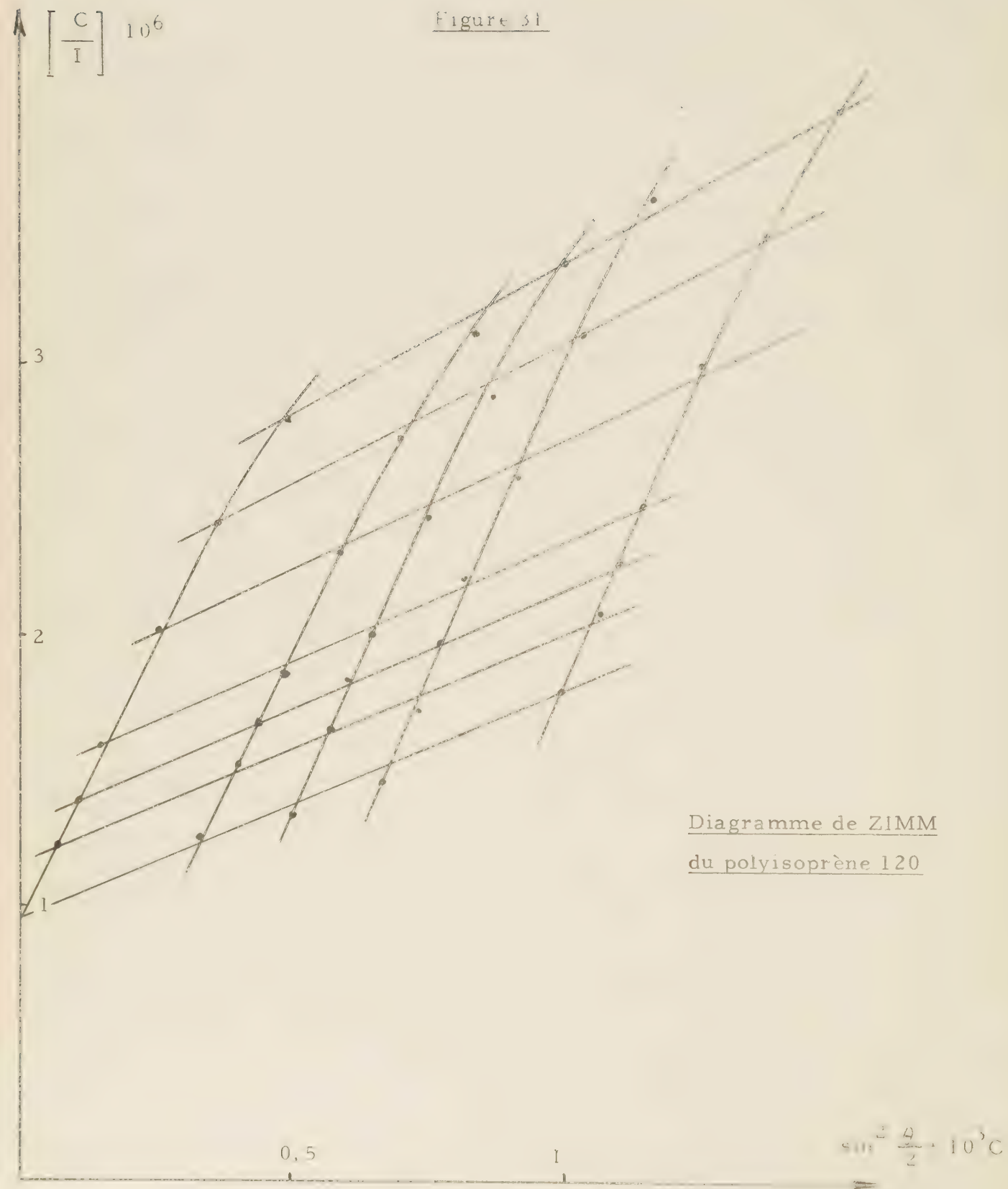


Diagramme de ZIMM
du polyisoprène 120

D'après ces résultats, on constate que, comme les polymérisations du styrène et du butadiène, celles de l'isoprène conduisent à des polymères de masses très élevées. En ce qui concerne les échantillons préparés par $C_{40}Li$, nous avons porté dans le tableau XXV ci-dessous les valeurs de $\overline{M}_w$ rapportées à un même degré de conversion p égal à 50 %. La représentation $\overline{M}_w = f(I)$ met nettement en évidence la décroissance de $\overline{M}_w$ quand augmente la quantité de catalyseur (figure 32).

TABLEAU XXV

(I) mg	800	1200	1600	2000	2400
$\overline{M}_w \cdot 10^{-5}$	181	109,5	60,5	22,7	8,1
à $p = 50 \%$					

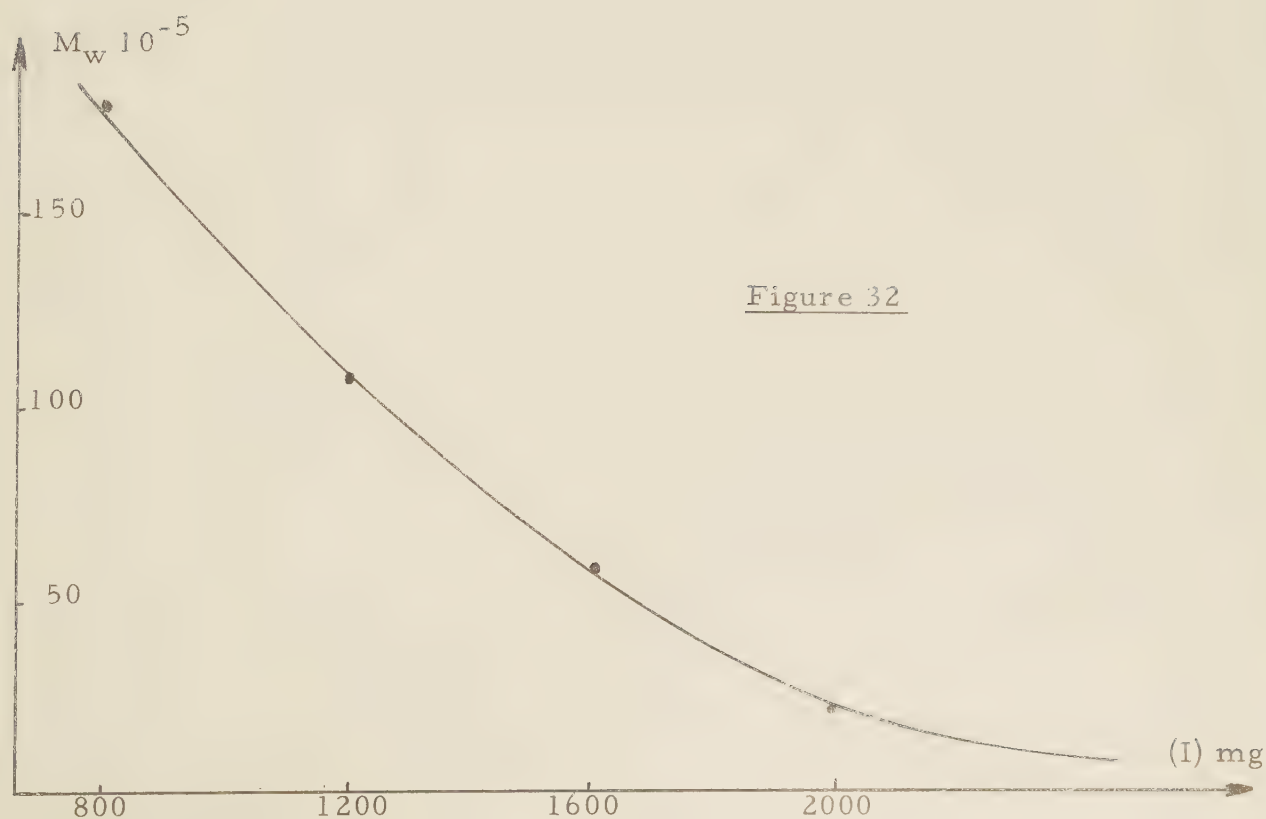


Figure 32

Ce phénomène s'explique en considérant que le nombre de chaînes amorcées est proportionnel à la quantité de catalyseur. Or pour une même concentration en monomère, ce qui est le cas dans nos polymérisations, les chaînes de polymères seront d'autant plus courtes qu'elles seront plus nombreuses.

REMARQUE -

Si le stade de l'amorçage par les composés d'insertion était bien défini, c'est-à-dire si toutes les chaînes de polymères étaient amorcées au départ dans un temps très bref, la représentation $\overline{M}_w = f(I)$ devrait être une droite. La forme incurvée que nous obtenons ci-dessus semble montrer qu'amorçage et propagation ont lieu simultanément, ce qui implique la formation de nouveaux sites actifs au cours de la polymérisation.

CINQUIEME PARTIE

DISCUSSION DES RESULTATS

MECANISME DE POLYMERISATION

CHAPITRE PREMIER

DISCUSSION DES RESULTATS

La comparaison des polymérisations catalysées par les composés d'insertion avec celles catalysées par les métaux alcalins et leurs dérivés alkylés nous a permis de constater qu'elles présentent un certain nombre de caractères communs. Cependant plusieurs considérations cinétiques et structurales font apparaître des différences fondamentales qui impliquent en définitive que les deux types de polymérisation se déroulent suivant deux mécanismes différents. Dans la discussion qui va suivre, nous exposerons tout d'abord les analogies et les différences d'ordre cinétique et structural, après quoi nous proposerons un mécanisme de polymérisation.

1°) CONSIDERATIONS CINETIQUES.

Les travaux réalisés jusqu'ici sur les métaux alcalins et leurs dérivés alkylés ont permis d'établir qu'autant les uns que les autres amorcent des polymérisations vinyliques et diéniques suivant des mécanismes homogènes, par formation intermédiaire d'alkényl-métal soluble, véritable catalyseur de polymérisation. Les chaînes de polymère en formation croissent jusqu'à consommation totale du monomère et restent actives

jusqu'en fin de réaction (47). Ces polymérisations sont donc, comme les nôtres caractérisées par l'absence de réaction de terminaison et une tendance à une forte polydispersité. A ce sujet, PARROD et BEINERT (21) (23) ont montré que les courbes de dispersité des polymères amorcés par C_8K ou $C_{24}K$ d'une part, et le potassium métallique d'autre part sont analogues. Elles ont aussi même allure que les nôtres. Par ailleurs, la variation linéaire du degré de conversion en fonction du temps qui caractérise nos polymérisations, est fréquente dans celles amorcées par les métaux alcalins et leurs dérivés (48) (49) (50). Elle semble être due au déroulement simultané de réactions d'amorçage relativement lentes et de réactions de propagation: bien plus rapides.

Cependant il existe entre les deux mécanismes des différences fondamentales :

a) Les polymérisations amorcées par les métaux alcalins sont caractérisées par l'apparition d'une coloration due aux groupes actifs en solution, donc par un mécanisme homogène. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, il n'apparaît aucune coloration lors de nos polymérisations ce qui implique bien un mécanisme hétérogène. Vue la faible proportion d'atomes de potassium qui intervient dans l'amorçage (cf. 2° partie), ce mécanisme est probablement superficiel. Remarquons cependant que l'argument précédent n'est valable que dans la mesure où le nombre restreint de chaînes amorcées permet l'observation d'une éventuelle coloration.

b) L'influence des solvants sur la vitesse de polymérisation représente un critère fondamental pour différencier les deux mécanismes. En effet, la polymérisation de monomères vinyliques et surtout diéniques est relativement lente dans les solvants non polaires. MINOUX (47) attribue ce phénomène à une association réversible des molécules organo-métalliques, seules les molécules non associées étant actives. Par contre dans les solvants polaires et surtout dans le THF, la vitesse de

polymérisation est beaucoup plus rapide. Cet effet a été étudié surtout dans le cas du styrène et de l'isoprène (51) (52) (53) (54) (55) et semble être attribué à des phénomènes de solvation. Or nous avons pu constater que les polymérisations du styrène par $C_{32}K$ se poursuivent à des vitesses identiques dans le benzène et le tétrahydrofurane (cf. 3^e partie Chapitre II). Les deux mécanismes sont donc, à ce point de vue, nettement différents.

c) L'énergie d'activation de la polymérisation constitue un autre critère intéressant. Nous avons trouvé pour cette énergie la valeur de 20 Kcal/mole. Les polymérisations amorcées par les alkyl-métaux sont généralement caractérisées par une énergie d'activation plus faible (54) (56).

II°) CONSIDÉRATIONS STRUCTURALES.

En ce qui concerne le butadiène, il est bien établi que la polymérisation par Li ou le butyl-lithium dans des solvants non polaires conduit à des polymères constitués de 50 % d'enchaînements 1-4 trans, 40 % de 1-4 cis et 10 % de 1-2 (57). On sait en outre que ces proportions sont peu sensibles à la température de polymérisation (58) (59). Par contre, dans un solvant polaire ou même en présence de traces de celui-ci, les molécules s'additionnent préférentiellement en 1-2 (52) (57) (60). L'influence du métal est notable : le rapport $\frac{1-2}{3-4}$ croît d'une façon continue lorsqu'on passe du lithium au césium et surtout au détriment de l'enchaînement 1-4 cis.

En ce qui concerne l'isoprène, la polymérisation est pratiquement stéréospécifique avec Li et le butyl-lithium, en milieu non polaire (61). Par contre, la présence de solvant polaire entraîne l'enchaînement préférentiel en 3-4. Cet effet est particulièrement accentué dans le tétrahydrofurane (62) (63) (64) (65). De même, tout métal alcalin autre que le lithium favorise l'enchaînement 3-4 au détriment de 1-4 cis (55) (65).

La comparaison de ces résultats avec les nôtres fait apparaître des différences fondamentales.

a) Les microstructures des polyisoprènes que nous avons préparés dans le cyclohexane et le THF sont identiques. L'influence du solvant est donc négligeable, surtout si l'on considère que les polymères préparés en solution et en masse ont sensiblement même structure. Le même caractère se retrouve dans les polybutadiènes où, en présence de solvants non polaires, l'enchaînement 1-2 est prépondérant et de plus, favorisé par les basses températures.

est

b) Faible aussi l'influence du métal alcalin inséré. En effet, les polymères amorcés par $C_n K$ et $C_n Li$ ont sensiblement même structure, $C_n Li$ conduisant même à des proportions en polybutadiène 1-2 plus fortes que $C_n K$. Si l'on considère qu'en milieu non polaire le lithium métallique provoque l'effet inverse, la différence entre les deux polymérisations ne paraît que plus évidente.

En conclusion, les microstructures des polymères que nous avons préparés diffèrent totalement de celles qui caractérisent un mécanisme homogène. Il est donc fort probable que les polymérisations amorcées par les composés d'insertion se déroulent suivant un mécanisme hétérogène. Par ailleurs, l'évaluation du nombre de chaînes amorcées ayant montré que seule une faible proportion d'atomes de potassium joue le rôle de sites actifs, ce mécanisme ne concerne probablement que les atomes superficiels, autant pour l'amorçage que pour la propagation.

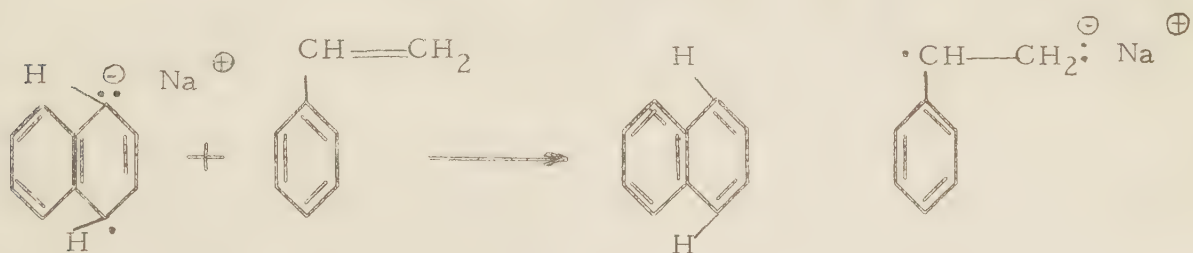
Compte tenu de la discussion précédente, les mécanismes d'amorçage et de propagation pourraient se concevoir comme suit.

CHAPITRE II

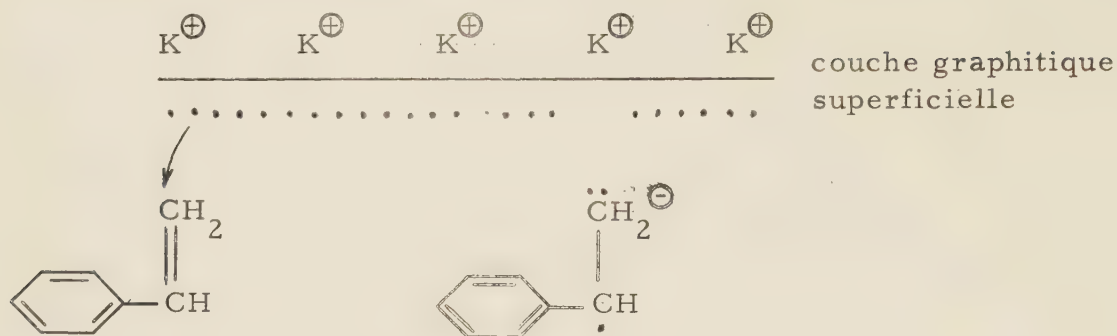
MECANISME DE POLYMERISATION

a) AMOR CAGE.

Par suite de la nature partiellement ionique du catalyseur, les orbitales π couvrant les feuillets de graphite sont sursaturées en électrons d'une façon permanente. Une molécule de monomère partiellement polarisée, s'approchant de la surface du catalyseur, serait transformée en ion-radical par transfert d'un électron du graphite sur cette molécule, avec ouverture de la liaison vinylique comme cela est le cas dans les polymérisations du type SZWARC (66) (67) (68) (69):



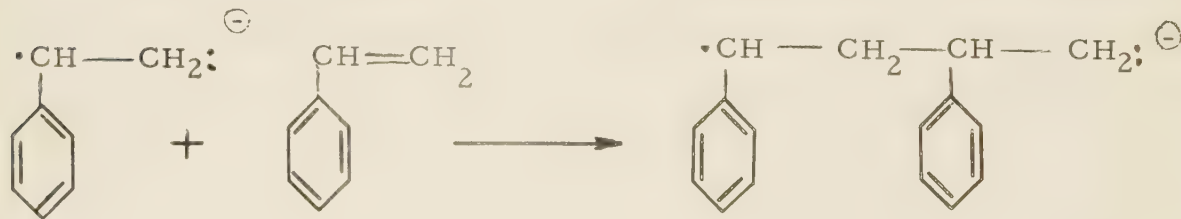
Dans notre cas le schéma serait le suivant :



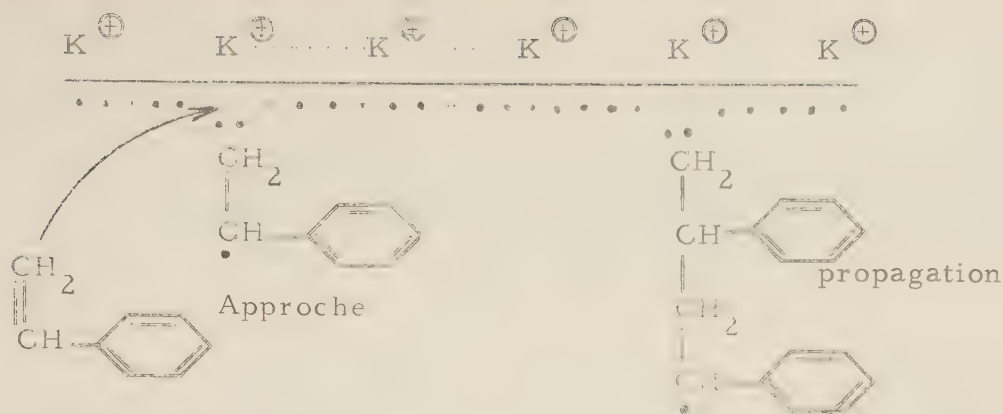
On obtiendrait ainsi une molécule activée de styrène, radicalaire sur l'un des carbones vinyliques et carbanionique sur l'autre. Le carbanion se situerait à proximité de l'ion K^+ qui resterait emprisonné dans la couche graphitique. La vitesse d'amorçage d'une chaîne serait évidemment fonction de la concentration superficielle en électrons.

b) PROPAGATION.

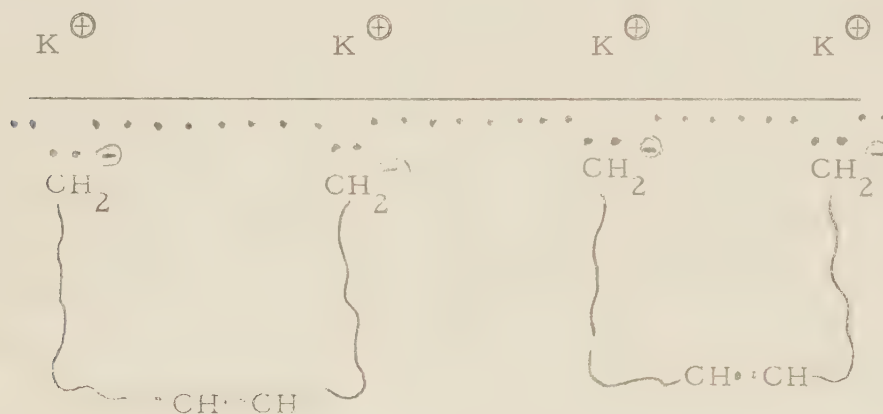
Une molécule activée sera capable d'activer à son tour une autre molécule de monomère en cédant son électron, exactement comme cela se passe dans les polymérisations du type SZWARC (66) (69).



La seule différence avec ces dernières polymérisations est que le nouveau carbanion créé devra se maintenir au voisinage de la surface du graphite, en face l'ion antagoniste K^+ inséré. L'addition d'un nouvel élément structural se ferait donc par glissement d'une molécule de styrène entre la surface du graphite et la molécule activée précédente. La croissance de la chaîne se poursuivrait ainsi indéfiniment.



Comme dans les polymérisations de Szwarc l'extrémité radicalaire subirait assez rapidement un couplage avec une extrémité voisine.

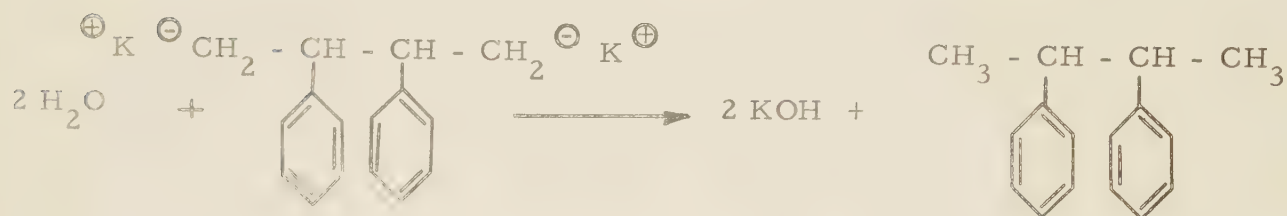


Les chaînes n'en continueraient pas moins de croître par leurs deux extrémités proches de la surface du catalyseur. Cette façon de voir permettrait d'expliquer les très grandes vitesses de polymérisation observées. En effet, les extrémités actives étant liées à la surface du catalyseur, il ne saurait se produire des phénomènes d'associations, responsables des vitesses lentes dans le cas des métaux alcalins ou de leurs dérivés alkylés.

c) ARRÊT.

L'absence de réaction d'arrêt ayant été mise en évidence, la polymérisation ne pourrait s'arrêter que par défaut de monomère. Il en résulterait des chaînes toujours actives à leur extrémité carbanionique et pouvant être bifonctionnelles au cas où il y aurait eu couplage des ex-

trémités radicalaires. Dans un certain sens, il serait permis d'attribuer à nos polymères l'expression due à SZWARC de polymères "vivants". L'addition de méthanol ou d'eau en fin de réaction aurait pour effet non seulement de détruire le catalyseur par hydrolyse, mais aussi celui de "tuer" les chaînes actives.



Remarque. - Il est intéressant de comparer nos polymérisations à celles que réalise BLUMSTEIN (70) avec la montmorillonite. Dans ce cas la polymérisation se fait en deux temps : les molécules de monomère polarisées s'adsorbent d'abord sur le support, chargé par suite d'un déficit en charges positives. Ce n'est que l'addition ultérieure d'un catalyseur radicalaire (peroxyde de benzoyle ou azoisobutyronitrile) qui provoque la polymérisation des éléments structuraux adsorbés.

Si le mécanisme tel que nous l'avons proposé semble être en accord avec la plupart de nos constatations expérimentales, il n'est néanmoins pas impossible qu'il soit accompagné en faible proportion d'un processus homogène qui affecterait les atomes métalliques situés sur les bords des feuillets graphitiques. Ces atomes pourraient très bien être arrachés par les chaînes qu'ils auraient amorcées et passer ainsi en solution sous forme d'alkényl-métal. A l'appui de cette hypothèse vient la faible proportion d'enchaînements 1-4 dans nos polybutadiènes. A basse température cette proportion devient négligeable. La polymérisation hétérogène est donc probablement stéréospécifique des enchaînements 1-2, un mécanisme homogène, notable qu'à partir d'une certaine température, étant responsable des enchaînements 1-4. Il serait donc intéressant

d'étudier de façon plus développée la microstructure des polybutadiène en fonction de la température, en particulier dans le cas de l'amorçage par le graphite-lithium.

Par ailleurs, il serait possible de mettre en évidence l'existence effective des chaînes difonctionnelles. La méthode utilisée par MINOUX (47) pourrait convenir à cet effet : elle consiste à préparer des séquences polyisoprène - polystyrène à l'aide de chaînes actives de polyisoprène amorcé par $C_n Me$. L'oxydation des copolymères formés libère les chaînes de polystyrène et l'étude des masses moléculaires de celui-ci avant et après oxydation permet de déterminer la fonctionnalité des chaînes de polyisoprène de départ.

Enfin, la variation du degré de conversion en fonction du temps mériterait d'être étudiée dans un domaine de température plus large que celui dans lequel nous avons polymérisé le styrène. Ceci permettrait de savoir si la linéarité de cette variation est réelle ou si au contraire elle n'est qu'apparente comme dans le cas des polymérisations amorcées par le lithium métallique (47) .

1) Ce travail nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode de préparation des composés d'insertion des métaux alcalins dans le graphite. Elle consiste à mettre le graphite au contact d'un composé du type naphthalène-sodium en solution dans le tétrahydrofurane, à température ambiante. L'insertion se fait par transfert du métal du complexe aromatique sur le graphite. Cette méthode s'est révélée être extrêmement intéressante par sa simplicité et surtout par le fait qu'elle permet d'insérer tous les métaux alcalins, y compris le lithium. Nous avons montré que, suivant la variété de graphite utilisée, l'on aboutit à des composés différents : $C_{16}Li$, $C_{32}Na$, $C_{24}K$ pour le graphite de Ceylan et $C_{40}Li$, $C_{120}Na$, $C_{32}K$ pour celui de Madagascar. L'influence de la nature de l'hydrocarbure, auquel le métal est lié au départ, a été étudiée ; la vitesse d'insertion s'est révélée être en relation avec le potentiel de réduction de cet hydrocarbure.

La structure intersticielle de tous les composés préparés a été prouvée par diffraction X ; le composé $C_{24}K$ a été identifié à celui déjà préparé par d'autres auteurs à haute température.

2) L'étude des propriétés catalytiques des composés ainsi préparés a permis de montrer qu'ils sont capables d'amorcer la plupart des monomères vinyliques en conduisant à des polymères de très grandes masses moléculaires, caractérisées par une polydispersité élevée.

3) Nous avons effectué une étude de la cinétique de polymérisation du styrène par $C_{32}K$, en solution dans le tétrahydrofurane. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de polymérisation obéit à la

loi $v_p = k (M_0)^{3/2} \cdot (I)$, (M_0) et (I) étant les concentrations en monomère et en catalyseur. L'absence de réaction de terminaison et la croissance de la masse moléculaire avec le temps ont été établies. L'énergie d'activation du styrène a été déterminée

$$E = 20 \text{ kcal/mol}$$

4) L'étude des propriétés catalytiques des composés d'insertion préparés a été étendue au butadiène et à l'isoprène. Les propriétés déjà établies lors de la polymérisation du styrène sont conservées dans le cas de ces deux monomères : vitesses de polymérisation élevées, obtention de très grandes masses moléculaires. L'analyse infrarouge des polymères a montré que, quel que soit le métal inséré, ces catalyseurs favorisent fortement les enchaînements 1-2 dans le polybutadiène et 3-4 dans le polyisoprène, les produits préparés en solution ou en masse ayant pratiquement même structure. Il est donc vraisemblable que la nature du métal n'ait aucune influence sur les enchaînements et que seule la structure des catalyseurs soit déterminante.

5) Nous avons exploité les différents résultats auxquels nous a mené ce travail pour proposer un mécanisme de polymérisation basé sur un processus hétérogène d'amorçage et de propagation : les couches graphitiques, surchargées en électrons π par suite de la nature partiellement ionique des catalyseurs, seraient capables de transférer des électrons sur les carbones polarisés des molécules de monomère qui seraient ainsi activées. Amorçage et propagation se feraient à la surface du graphite.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH
Z. Anorg. u. allg. Ch. (1926), 158, 249
- (2) K. FREDENHAGEN et CH. SUCK
Z. Anorg. u. allg. Ch. (1929), 178, 353
- (3) A. SCHLEEDE et M. WELLMANN
Z. Phys. Chem. (1932), 18 b, 1
- (4) W. RUDORFF et E. SCHULZE
Z. Anorg. u. allg. Ch. (1954), 277, 156
- (5) A. HEROLD - Bull. Soc. Chim. (1955), 7-8, 999
- (6) A. HEROLD - C.R. (1951), 2, 838
- (7) H. PODALL, W.E. FOSTER; A.P. GIRAITIS
J. Org. Chem. (1958), 23, 82
- (8) R.C. ASHER et S.A. WILSON - Nature (1958), 2, 409
- (9) R.C. ASHER - J. Inorg. Nucl. Chem. (1959), 10, 238
- (10) L.M. DZURUS, G.R. HENNIG, G.L. MONTET
Proc. 4th Biennal Conf. on Carbon (1960), 165
- (11) H.L. RECHT, G.M. WOLTEN, D.E. GILMARTIN
J. Inorg. Nucl. Chem. (1961), 23, 275
- (12) G.M. WOLTEN - Atomic Energy Commission, N.A.A.S.R. (1960), 4545
- (13) SCOTT, WALKER et HANSLEY - J. Am. Chem. Soc. (1936), 58, 2442
- (14) HOLLEMANN et WIBERG - Lehrbuch der anorg. Chem. Berlin (1960), 293
- (15) W. SCHLENK et BERGMANN - Ann. Chem. (1928), 463, 84
- (16) D.E. PAUL, D. LIPKIN et S.E. WEISSMAN
J. Am. Chem. Soc. (1956), 78, 116
- (17) G.J. HOIJTINK, E. DE BOER; P.H. VAN DER MEIJ et W.P. WEIJLAND
Rec. Trav. Chim. (1956), 75, 487-502

- (18) W. RUDORFF, E. SCHULZE, O. RUBISCH
Z. Anorg. u. allg. chem. (1955), 282, 232
- (19) MEYERHOFF et H.J. CANTON - J. Pol. Sc. (1959), 34, 503
- (20) J. GOLE et M. WEISROCK - C.R. Séance du 3 mai 1964
- (21) G. BEINERT - Thèse de 3^e cycle Strasbourg 1958
- (22) J. PARROD et G. BEINERT - Brevet C.N.R.S. 760.274, 26 Août 1960
- (23) J. PARROD et G. BEINERT - J. Polym. Sci. (1961), 53, 99
- (24) B.A. KARGIN, B.A. KABANOV et T.K. METELSKAYA
Visokomolek. Soc. (1960), 21, 162
- (25) J.K. HAMBLING et G.W. ALDERSON
British Petroleum Co, Brevet belge 616.562, mai 1962
- (26) D.A. KABANOV, V.P. ZUBOV, V.P. KOVALEVA et V.A. KARGIN
Journal of Polym. Sc. C Polym. Symp. 4, 1009, Paris 1963
- (27) A. BLUMSTEIN et P. REMPP, Bull. (1961) 5, 1018
- (28) C. WIPPLER et G. SCHEIBLING - J. Chem. Phys. (1954), 51, 201
- (29) B.H. ZIMM - J. Chem. Phys. (1948), 16, 1099
- (30) H. MARK - Etat actuel de la chimie des molécules géantes, (1950), 51
- (31) G.V. SCHULZ - Z. Physik Chem. (1960), B 46, 137
- (32) L.H. TUNG - J. Polym. Sci. (1956), 20, 495
- (33) C. MUSSA - J. Polym. Sc. (1958), 28, 587
- (34) F.D. OTTO et G. PARFAVANO - J. Pol. Sc. (1964), 12, 5131
- (35) F.W. BILLMEYER - Textbook of Polym. Chem. Interscience (1957), p. 215
- (36) W.S. RICHARDSON - J. Polym. Sc. (1954), 13, 229
- (37) J. L. BINDER - Analytical Chem. (1954), 26, 1877
- (38) D. MORERO, SANTAMBROGLIO, PORRI, CIAMPELLI
La Chimica et l'Industria (1959), 8, 758
- (39) P. PIGANOL, H. JEAN, G. VALLET, C. WIPPLER
Détermination des masses moléculaires p. 311 (Masson 1961)
- (40) R.L. CLELAND - J. Pol. Sc. (1958), 27, 349
- (41) P. RIBEYROLLES, A. GUYOT, H. BENOIT - J. Chem. Phys. (1959), 377
- (42) J. BINDER et H.C. RANSAN - Analytical Chem. (1957), 29, 503
- (43) P.J. CORISH - Spectrochimica Acta, (1959), 598
- (44) HUNG, YU CHEN - Anal. Chem. (1962), 34, 1134

- (45) HUNG, YU CHEN - Anal. Chem. (1962), 34, 1793
- (46) F. SCHUE et J. P. DOLE-ROBBE, Bul. (1963), 5, 975
- (47) J. MINOUX - Thèse Strasbourg 1962
- (48) F. SCHUE, ORTLIEB, BRINI, MAILLARD et DELUZARCHE
J. Polym. Sc. Symposium Paris (1963) 1, 252
- (49) M. MORTON, E. BOSTICK, R. LIVIGNI et FETTERS
J. Polym. Sc. (1963), 5, 1735
- (50) H. HSTEN - J. Polym. Sc. (1963) 1, 153
- (51) F. J. WELCH - J. Am. Chem. Soc. (1959), 81, 1345
- (52) A. KOROTKOV - Angew. Chem. - (1958), 70, 85
- (53) E. N. KROPACHEVA et Cool. Doklady Akad. Nank. SSSR (1960), 130, 1253
- (54) S. BYWATER et D. J. WORSFOLD - Can. J. Chem. (1962), 40, 1564
- (55) D. J. WORSFOLD et S. BYWATER - Can J. Chem. (1964), 42, 2884
- (56) D. J. WORSFOLD et S. BYWATER - Can J. Chem (1960), 38, 1891
- (57) J. KUNTZ et A. GERBER - J. Polym. Sc. (1960), 2, 299
- (58) H. MORITA et A. V. TOBOLSKY - J. Am. Chem. Soc. (1957), 79, 5853
- (59) R. S. STEARNS et L. E. FORMAN - J. Polym. Sc. 1959, 41, 381
- (60) I. KUNTZ - J. Polym. Sc. (1961), 54, 569
- (61) F. W. STAVELY - Ind. Eng. Chem. (1956), 48, 777
- (62) H. HSIEH, D. J. KELLEY et A. V. TOBOLSKY -
J. Polym. Sc. (1957), 26, 246
- (63) H. HSIEH et A. V. TOBOLSKY - J. Polym. Sc. (1957), 25, 245
- (64) A. V. TOBOLSKY et C. E. ROGERS - J. Polym. Sc. (1959), 38, 205
- (65) A. V. TOBOLSKY et C. E. ROGERS - J. Polym. Sc. (1959), 40, 73
- (66) M. SZWARC - Nature (1956), 178, 1168
- (67) M. SZWARC - E. ADV. Polym. Sc. (1960), 2, 275
- (68) M. SZWARC - Makromol. Chem. (1960), 35, 132
- (69) R. WARD et S. WEISSMANN - J. Am. Chem. Soc. (1957), 79, 2086
- (70) A. BLUMSTEIN - Bull. (1961), 5, 899

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	3
 <u>PREMIERE PARTIE</u>	
PREPARATION DES COMPOSES D'INSERTION DES METAUX ALCALINS DANS LE GRAPHITE	
 <u>CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
Préparation des composés $C_n Me$	9
Considérations structurales	11
 <u>CHAPITRE II - NOUVELLE METHODE DE PREPARATION</u>	
I) Principe	15
II) Préparation des agents alcalins	18
III) Action des complexes métalliques sur le graphite	19
IV) Progression de l'insertion au cours du temps	26
 <u>CHAPITRE III - ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES OBTENUS</u>	
A) Insertions dans le graphite de Ceylan	33
B) Insertions dans le graphite de Madagascar	41
 <u>CHAPITRE IV - CONCLUSIONS</u>	
	45

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES
DES COMPOSES C_nMe EN POLYMERISATION
VINYLIQUES

CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 51

CHAPITRE II - POLYMERISATIONS VINyliQUES PAR C_3K

A) Essais préliminaires	54
B) Fractionnement d'un polystyrène C ₃₂ K	56
Etude de polydispersité - Méthode classique	59
Méthode de TUNG	60
C) Conclusion	67

TROISIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DE LA POLYMERISATION
DU STYRENE AMORCEE PAR C₃K

CHAPITRE I - ETUDE PAR DOSAGES DES LIAISONS VINyliQUES

<u>CHAPITRE II - ETUDE DILATOMETRIQUE</u>	85
A) Appareillage	87
B) Equation dilatométrique	89
C) Influence de la concentration en catalyseur	91
D) Influence de la concentration en monomère	
E) Influence de la température	101
F) Influence du solvant	104
G) Variation de la masse moléculaire avec le temps	107

QUATRIEME PARTIE

POLYMERISATION DU BUTADIENE ET DE L'ISOPRENE PAR $C_n Me$

<u>CHAPITRE I - ETUDE DES POLYBUTADIENES</u>	116
I) Préparation des polymères	116
II) Etude structurale infrarouge	119
III) Etude des masses moléculaires	130
 <u>CHAPITRE II - ETUDE DES POLYISOPRENES</u>	 135
I) Préparation des polymères	135
II) Etude structurale infrarouge	137
III) Etude structurale par RMN	143
IV) Etude des masses moléculaires	146

CINQUIEME PARTIE

<u>CHAPITRE I - DISCUSSION DES RESULTATS</u>	153 .
--	-------

<u>CHAPITRE II - MECANISME DE POLYMERISATION</u>	157
--	-----

<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	163
------------------------------	-----

DEUXIEME THESE

UTILISATION DES CLATHRATES DANS LES
SEPARATIONS CHIMIQUES

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. M. PRETTRE

M. LETORT

C. EYRAUD

A. GUYOT

J. GOLE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences;

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 21 juin 1965

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

